

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

**(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**
Международное бюро



ALL INFORMATION CONTAINED HEREIN IS UNCLASSIFIED DATE 05-11-2010 BY 60322 UCBAW/BJA

**(43) Дата международной публикации:
29 апреля 2004 (29.04.2004)**

(10) Номер международной публикации:
WO 2004/036206 A1

(51) Международная патентная классификация⁷:
G01N 27/62

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2003/000454

(22) Дата международной подачи:
15 октября 2003 (15.10.2003)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:
2002128663 18 октября 2002 (18.10.2002) RU

(71) Заявители и

(72) **Изобретатели:** **КУДРЯВЦЕВ** Анатолий Анатольевич [RU/RU]; 197101 Санкт-Петербург, ул. Кропоткина, д. 15, кв. 46 (RU) [KUDRYAVTSEV, Anatoly Anatolievich, St.Petersburg (RU)]. **ЦЫГАНОВ** Александр Борисович [RU/RU]; 199397 Санкт-Петербург, ул. Наличная, д. 45, корп. 1, кв. 5 (RU) [TSYGANOV, Alexander Borisovich, St.Petersburg (RU)].

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NI, NO, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (регионально): ARIPO патент (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), патент OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована

С отчётом о международном поиске.

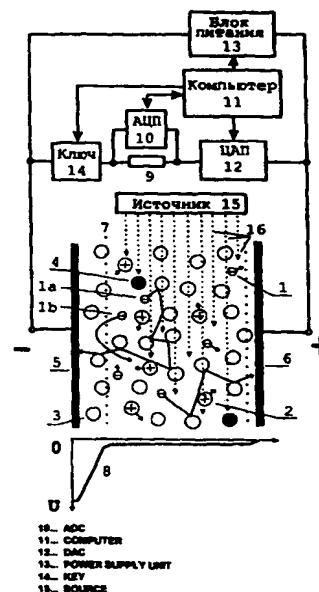
В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и других сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям», публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюллетеня РСТ.

(81) Указанные государства (национально): AE, AG, AL,

(54) Title: GAS ANALYSIS METHOD AND IONISATION DETECTOR FOR CARRYING OUT SAID METHOD

(54) Название изобретения: СПОСОБ АНАЛИЗА ГАЗОВ И ИОНИЗАЦИОННЫЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

(57) Abstract: The inventive gas analysis method and ionisation detector for carrying out said method makes it possible to carry out the qualitative and quantitative analysis of impurities in a basic gas. Said detector operates in a broad gas pressure range up to and including atmospheric pressure. Said impurity analysis method is carried out by analysing energy of electrons which are produced by ionisation of impurities atom or molecules during the collisions thereof with metastable atoms of inert gases or monochromatic photons. The analysis of the energy of electrons produced by the collisions of the impurities with the metastable atoms in a plasma afterglow which is produced between flat electrodes is carried out by obtaining a second current derivative in relation to voltage between cathode and anode. Also, in order to analysing the electron energy, an array can be arranged between said anode and cathode and an external ultraviolet source can be used for ionising the impurities in an equipotential space between said array and the anode. The interelectrode space and the gas pressure are selected in such a way that the distortions of the measured electron energy resulting from the collisions with the gas atoms and molecules are equal to or less than the predetermined level.





(57) Реферат: Способ анализа газов и ионизационный детектор для его осуществления позволяют производить качественный и количественный анализ примесей в основном газе. Детектор может работать в широком диапазоне давлений газа вплоть до атмосферного.

Определение примесей осуществляют путем анализа энергии электронов, образующихся при ионизации атомов или молекул примесей в столкновениях с метастабильными атомами инертного газа или монохроматическими фотонами. Анализ энергии электронов, образующихся при столкновениях примесей с метастабильными атомами в послесвечении плазмы, зажигаемой между плоскими электродами, осуществляют путем получения второй производной тока в зависимости от напряжения между анодом и катодом. Также для анализа энергии электронов можно установить сетку между анодом и катодом и использовать для ионизации примесей в эквипотенциальном пространстве между сеткой и анодом внешний источник ультрафиолетового излучения. Расстояние между электродами и давление газа выбирают так, чтобы искажения измеренной энергии электронов, обусловленные столкновениями с атомами или молекулами газа, не превышали заданный уровень.

СПОСОБ АНАЛИЗА ГАЗОВ И ИОНИЗАЦИОННЫЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Область техники, к которой относится изобретение

Предлагаемое изобретение относится к средствам определения состава газовых смесей и позволяет производить качественный и количественный анализ химического состава примесей в основном газе.

Предшествующий уровень техники

Известны различные способы анализа газов, в которых их химический состав определяется путем масс-анализа ионов, образующихся при ионизации этого газа, см., например, [1]. Измерение тока ионов, разделенных по отношению заряда к массе, позволяет определить качественный и количественный состав газовой смеси. Общим с заявляемым изобретением признаком указанных способов является ионизация примесей в ионизационной камере. Недостатком указанных аналогов являются значительные размеры детектора, т.к. ионы с разным соотношением заряда к массе селективируются и отдельно детектируются в масс-спектрометре при пролете по некоторой траектории, имеющей определенную длину. Также недостатком является необходимость поддержания достаточно высокого вакуума на этой траектории, чтобы ионы не отклонялись при столкновениях с остаточным газом.

Другим способом определения химического состава газа является измерение кинетической энергии электронов, возникающих при ионизации газа, если энергия возбуждающих частиц, в частности, фотонов фиксирована (см. например, [2]). Разность между известной энергией фотонов и измеренной кинетической энергией электронов дает информацию о потенциалах ионизации молекул или атомов газа, по которым и определяют состав смеси. Распределение фотоэлектронов по энергии и известные сечения фотоионизации позволяют также определить парциальные концентрации компонентов анализируемого газа. Общими с заявляемым изобретением признаками являются ионизация примесей в ионизационной камере и измерение тока. Недостатком этого способа являются значительные размеры детектора, т.к. анализ электронов по энергии также происходит в процессе пролета по некоторой траектории, имеющей определенную длину. При этом также необходимо поддерживать достаточно высокий вакуум на этой траектории, чтобы электроны не отклонялись при столкновениях с остаточным газом.

Известны ионизационные детекторы, которые позволяют определять наличие примеси в газе по изменению ионизационного тока при возбуждении этого газа, например [3-6]. Эти детекторы имеют малые размеры и могут работать при различном давлении,

вплоть до атмосферного. Наиболее близким по совокупности существенных признаков к заявляемому изобретению является патент США 5,532,599 [7], выбранный за прототип. Общими с заявляемым изобретением признаками является то, что ионизируют атомы или молекулы примесей при столкновениях с частицами определенной энергии (метастабильными атомами гелия) в ионизационной камере, измеряют ток на электрод, находящийся в указанной камере, в зависимости от подаваемого на него напряжения, определяют наличие примесей по току на электрод. Однако указанный прототип позволяет только установить факт появления примеси в основном газе и не позволяет провести непосредственно ее качественный анализ (идентификация молекул или атомов примесей) и количественный анализ (определение концентрации примесей).

Раскрытие изобретения

Предлагаемое изобретение имеет целью создание способа анализа химического состава газов, который бы позволил проводить качественный и количественный анализ широкого класса веществ в широком диапазоне давлений вплоть до атмосферного и выше, а также ионизационного детектора для осуществления предложенного способа, который бы имел малые размеры, простую конструкцию и мог работать в широком диапазоне давлений анализируемых газов, в том числе, без использования средств вакуумной откачки. Предлагаемый способ анализа состава газов и ионизационный детектор на его основе могут быть использованы как в качестве самостоятельного средства анализа, так и в газовых хроматографах, анализаторах атомарного состава пробы в источниках с индуктивно-связанной плазмой, анализаторах состава твердых образцов, включая сплавы, и в средствах контроля газовой среды в различных технологических процессах.

Для решения поставленной задачи в известном способе анализа примесей в газе, заключающемся в том, что ионизируют атомы или молекулы примесей при столкновениях с частицами определенной энергии в ионизационной камере и измеряют ток на один из, по крайней мере, двух электродов, находящихся в указанной камере, в зависимости от приложенного между электродами напряжения, согласно предлагаемому изобретению, давление основного газа и пространственную конфигурацию ионизационной камеры выбирают так, чтобы расстояние от любой точки внутри ионизационной камеры до ближайшей стенки или одного из указанных электродов было меньше средней длины перемещения электронов до момента потери заданной доли кинетической энергии, обеспечивают эквипотенциальность той области пространства ионизационной камеры, где происходят ионизирующие столкновения, по зависимости тока от приложенного между электродами напряжения определяют количество электронов с характеристическими значениями энергии, возникающих при ионизации указанных атомов или молекул, судят

о составе примесей по параметрам этих электронов. Согласно данному техническому решению можно проводить качественный и количественный анализ широкого класса газообразных примесей при выборе различных видов основного газа и значений его концентрации, при этом реализация способа проста и компактна, т.к. требуются только электроды, источник ионизирующих частиц с определенной энергией и средства измерения тока в зависимости от подаваемого напряжения.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, в качестве основного газа используют инертный газ, т.к. инертный газ не вступает в реакцию с атомами или молекулами примесей и не искажает результатов качественного и количественного анализа. Кроме того, возбужденные уровни инертных газов имеют, как правило, большую энергию, чем энергия электронов, образующихся при ионизации примесей. Поэтому неупругие столкновения этих электронов с атомами основного газа не происходят и их характеристическая энергия не искажается. Также метастабильные атомы инертного газа обладают энергией, достаточной для ионизации большинства химических соединений, что позволяет при возбуждении инертного газа использовать его одновременно и как источник частиц определенной энергии для ионизации примесей.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, в качестве основного газа используют гелий. Метастабильные атомы гелия обладают энергией, достаточной для ионизации всех газов, кроме неона, что позволяет с их помощью анализировать широкий класс веществ.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, используют основной газ при давлении от 10 до 10^5 Па и выше. Это позволяет при необходимости отказаться от средств вакуумной откачки для разряжения газа и упростить анализ.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, приложенное напряжение между указанными электродами изменяют в диапазоне от 0 до порога ионизации основного газа, а количество электронов с характеристическими значениями энергии определяют по второй производной зависимости тока от приложенного напряжения. Это позволяет простыми средствами проводить качественный и количественный анализ примесей.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, для создания эквипотенциальности указанной области пространства ионизационной камеры используют импульсный источник энергии для образования в ионизационной камере плазмы послесвечения, атомы или молекулы примесей ионизируют при столкновениях с метастабильными атомами или молекулами основного газа, образовавшимися при воздействии указанного импульсного источника, указанный ток измеряют с задержкой

после воздействия указанного импульсного источника энергии, при этом обеспечивают такую концентрацию и температуру заряженных частиц в указанной плазме послесвечения в момент измерения, что Дебаевский радиус много меньше характерных размеров ионизационной камеры. Это один из вариантов создания указанной эквипотенциальности, т.к. плазма послесвечения обладает свойствами электронейтральности, а поле внутри нее близко к нулю. Это позволяет упростить анализ газа благодаря тому, что указанный импульсный источник энергии одновременно обеспечивает получение в ионизационной камере плазмы послесвечения для выравнивания потенциала пространства камеры, а также метастабильных атомов или молекул основного газа с определенной энергией, которые ионизируют атомы или молекулы примесей.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, в качестве указанного импульсного источника энергии используют импульсный газовый разряд между указанными электродами – простейший источник плазмы и метастабильных атомов.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, в качестве указанного импульсного источника энергии используют импульсное лазерное излучение, создающее плазму между указанными электродами. Это позволяет расширить диапазон анализируемых веществ и диапазон возможных концентраций определяемых примесей.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, ионизируют атомы или молекулы примесей при облучении плазмы послесвечения фотонами заданной энергии от внешнего источника. Это позволяет наблюдать дополнительные группы электронов со своими характеристическими энергиями, отличающимися от энергии электронов, образующихся при ионизации примесей метастабильными атомами основного газа и, таким образом, расширить возможности анализа.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, ионизируют атомы или молекулы примесей при облучении фотонами, резонансными для атомов или молекул основного газа. Это позволяет повысить эффективность ионизации примесей фотонами за счет увеличения длины пробега фотонов в ионизационной камере и увеличить чувствительность.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, используют указанные электроды плоской формы, расположенные параллельно друг другу и одновременно выполняющие роль стенок ионизационной камеры. Этот вариант формы и относительного расположения указанных электродов наиболее простой, хотя, согласно предлагаемому изобретению, возможно множество других конфигураций.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, в ионизационной камере устанавливают N изолированных катодов, на каждый из которых подают индивидуальное значение напряжения относительно одного или нескольких анодов, измеряют ток на каждый из указанных N катодов, по совокупности измеренных значений тока находят количество электронов с характеристическими значениями энергии, возникающих при ионизации указанных атомов или молекул примесей. Это позволяет увеличить скорость анализа в N раз.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, размещают проводящую сетку между указанными электродами и электрически соединяют ее с анодом для создания эквипотенциального пространства между ними, ионизируют атомы или молекулы примесей при облучении пространства между сеткой и анодом нейтральными частицами заданной энергии от внешнего источника. Это еще один вариант создания эквипотенциальности той области пространства ионизационной камеры, где происходят ионизирующие столкновения. Этот вариант позволяет работать при меньшей концентрации ионизованных примесей и отказаться от использования плазмы послесвечения (бесплазменное детектирование). Также разброс электронов по энергии в отсутствие плазмы может быть меньше, что улучшает возможности качественного анализа. В качестве указанных нейтральных частиц могут использоваться фотоны или метастабильные атомы.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, используют указанные электроды и сетку плоской формы и располагают их параллельно друг другу, при этом указанные электроды одновременно используют в качестве стенок ионизационной камеры. Это наиболее простой вариант геометрии при реализации способа и детектора.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, ионизируют атомы или молекулы примесей при облучении фотонами, резонансными для атомов основного газа. Это позволяет повысить эффективность ионизации примесей фотонами за счет увеличения длины пробега фотонов в ионизационной камере и увеличить чувствительность.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, контролируют заряд, попавший на катод, при превышении заданного значения этого заряда прекращают ионизацию в пространстве между сеткой и анодом и прикладывают электрическое поле до момента удаления заряженных частиц из пространства между электродами, а затем снова возобновляют ионизацию и измерение тока. Это позволяет поддерживать эквипотенциальность той области пространства ионизационной камеры, где происходят ионизирующие столкновения, на необходимом уровне во избежание искажений.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, в ионизационной камере устанавливают N изолированных катодов, на каждый из которых подают индивидуальное значение напряжения относительно одного или нескольких анодов и соответствующей одной или нескольких сеток, измеряют индивидуально ток на каждый из указанных N катодов, по совокупности измеренных значений тока находят количество электронов с характеристическими значениями энергии, возникающих при ионизации указанных атомов или молекул примесей. Это позволяет увеличить скорость анализа в N раз.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, в качестве примеси анализируют состав материала мишени, распыляемой воздействием дополнительного источника энергии, при этом обеспечивают поступление примеси в ионизационную камеру в смеси с основным газом для анализа. В качестве указанного дополнительного источника энергии может использоваться, например, газовый разряд с достаточной плотностью тока или лазерное излучение, сфокусированное на образце, помещенном в ионизационную камеру, или на одном из электродов камеры для определения их состава. Это позволяет расширить класс веществ, состав которых можно анализировать с помощью предлагаемого способа и детектора.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, используют указанную мишень в качестве катода, распыляемого предварительным плазменным разрядом, зажигаемым с помощью указанного дополнительного источника энергии. Это позволяет анализировать состав металлических или проводящих образцов и расширить класс веществ, пригодных для анализа с помощью предлагаемого способа и детектора.

В частности, согласно предлагаемому изобретению, молекулы примесей предварительно подвергают диссоциации на атомы в дополнительном плазменном разряде и производят анализ атомарного состава примесей. Это позволяет проводить качественный и количественный анализ содержания химических элементов в пробе.

Существенные признаки, характеризующие ионизационный детектор согласно предлагаемому изобретению, аналогичны описанным выше существенным признакам предлагаемого способа анализа газа на уровне технических решений и выражены в форме признаков, характеризующих устройство, в формуле изобретения.

Кроме того, согласно предлагаемому изобретению, в ионизационном детекторе источник излучения может быть наполнен аргоном и состоять из цилиндрического окна, прозрачного для этого излучения, двух электродов на торцах окна и системы питания для зажигания газового разряда, а анод, катод и сетка для детектирования фотоэлектронов имеют форму плоских, параллельных друг другу колец, расположенных коаксиально и снаружи от цилиндрического окна источника излучения, при этом излучение проходит

только в пространстве между анодом и сеткой. Такая конфигурация источника излучения и электродов для детектирования позволяет максимально использовать излучение источника для фотоионизации за счет большого телесного угла, в котором излучение попадает в пространство между анодом и сеткой.

Краткое описание фигур чертежей

На Фиг.1 изображена блок-схема ионизационного детектора и схематически показан поперечный разрез ионизационной камеры с двумя плоскопараллельными электродами, между которыми зажигается импульсный газовый разряд. Приведено также распределение электрического потенциала в плазме послесвечения между электродами.

На Фиг.2 изображена блок-схема ионизационного детектора без генерации плазмы послесвечения и схематически показан поперечный разрез ионизационной камеры с двумя плоскопараллельными электродами, между которыми размещается плоская проводящая сетка. В камеру направляется поток ионизирующих фотонов от внешнего источника. Показано распределение электрического поля между электродами.

На Фиг.3 изображена блок-схема ионизационного детектора с импульсным разрядом между плоскопараллельными электродами и вид ионизационной камеры в стереометрической проекции. Катод разбит на N изолированных сегментов, при этом с каждого из сегментов снимают индивидуальный участок вольт-амперной характеристики.

На Фиг.4 изображена блок-схема ионизационного детектора с импульсным разрядом между плоскопараллельными электродами и поперечный разрез ионизационной камеры, в которой размещают N пар электродов катод-анод.

На Фиг.5 изображена блок-схема ионизационного детектора без генерации плазмы послесвечения и вид ионизационной камеры с сеткой между катодом и анодом в стереометрической проекции. Катод разбит на N изолированных сегментов, а сетка и анод являются общими для всех N сегментов.

На Фиг.6 изображена блок-схема ионизационного детектора без генерации плазмы послесвечения и поперечный разрез ионизационной камеры в случае, когда в ней размещают N пар катод-анод с сетками между ними.

На Фиг.7 изображен поперечный разрез ионизационного детектора и блок-схема установки для определения состава проводящего образца, распыляемого под воздействием предварительного газового разряда.

На Фиг.8 изображен поперечный разрез ионизационного детектора и блок-схема установки для определения элементного состава примесей, которые предварительно атомизируют в дополнительном газовом разряде.

На Фиг.9 изображен поперечный разрез ионизационного детектора и блок-схема установки для фотоионизационного определения примесей в атмосферном воздухе.

Лучшие варианты осуществления изобретения

Технические решения для реализации предлагаемых способа анализа газов и ионизационного детектора основываются на нижеследующей качественной модели протекающих при этом физических процессов, степень детализации которой не ограничивает широкое понимание существенных признаков предлагаемого изобретения.

При столкновении атомов или молекул примеси A с частицами B^* , имеющими определенную энергию E_p , происходит ионизация атомов или молекул примеси с образованием свободных электронов \bar{e} , если энергия частиц B^* достаточна для этого:



На Фиг.1 схематически изображены образовавшиеся при этих столкновениях электроны 1 и ионы примеси 2, а также атомы основного газа 3. В качестве частиц определенной энергии E_p можно использовать, например, метастабильные или резонансно-возбужденные атомы 4 основного газа (будем называть его также буферным газом). Также в качестве указанных частиц с определенной энергией можно использовать фотоны с заданной энергией E_p от внешнего источника. Освобождающиеся при этом электроны получают кинетическую энергию E_e , равную:

$$E_e = E_p - E_i \quad (2)$$

где E_i - потенциал ионизации атома или молекулы анализируемой примеси.

Метастабильные атомы 4 можно получить в импульсном плазменном разряде, создаваемом в ионизационной камере между катодом 5 и анодом 6, когда в качестве основного (буферного) газа используется инертный газ, например гелий. Стенками ионизационной камеры могут служить сами электроды 5,6, при этом остальные стенки обеспечивают изоляцию между катодом и анодом и могут отсутствовать частично или полностью (поэтому на Фиг.1 они не показаны), если целесообразно обеспечить протекание анализируемой газовой смеси через камеру. Внешняя поверхность катода 5 и анода 6 (со стороны подводящих проводов на Фиг.1) также изолирована, но для простоты чтения чертежа эта изоляция также не показана на Фиг.1.

Соотношение концентраций основного газа и определяемых примесей должно быть таково, чтобы основную долю образующихся метастабильных атомов составляли атомы буферного инертного газа. После окончания разряда произойдет быстрое "высвечивание" всех возбужденных атомов, и в плазме послесвечения будут присутствовать, в основном, метастабильные атомы буферного газа с известной энергией E_p . У гелия такие атомы имеют энергию 19,8 и 20,6 эВ, что достаточно для ионизации в

качестве примеси всех известных атомов и молекул, кроме неона. Использование неона в качестве буферного газа также может быть целесообразно, т.к., в отличие от гелия, который имеет два метастабильных состояния с разностью энергии 0,8 эВ и может давать для каждой примеси две группы электронов с энергиями согласно (2), метастабильные уровни неона имеют зазор по энергии порядка 0,1 эВ, что позволяет рассматривать их как один уровень и упростить идентификацию примесей. Другие инертные газы тоже имеют метастабильные состояния с высоким значением E_p . Их использование в качестве основного газа может быть также целесообразно с точки зрения положения их метастабильных уровней, удобного для ионизации некоторых примесей, их химической стабильности (не вступают в химические реакции с примесями), достаточной распространенности, сохранения газообразного состояния в широком диапазоне температур. Кроме того, инертные газы состоят только из атомов, а их нижние возбужденные уровни лежат достаточно высоко. При этом электроны, образующиеся при ионизации (1), будут испытывать только упругие соударения с инертным газом в ионизационной камере, что мало искажает их характеристическую энергию E_e .

Однако для ионизации примесей могут использоваться и другие метастабильные атомы или молекулы, имеющие достаточную энергию E_p согласно (2), что зависит от условий работы ионизационного детектора, выбора основного газа и состава определяемых примесей.

Если обеспечить эквипотенциальность той области пространства ионизационной камеры, где происходят ионизирующие столкновения, то все электроны, образующиеся при ионизирующих столкновениях, будут иметь фиксированную кинетическую энергию относительно электродов 5,6 камеры. При этом, если, согласно предлагаемому изобретению, выбирают давление основного газа и пространственную конфигурацию ионизационной камеры так, чтобы расстояние от любой точки внутри ионизационной камеры до электродов 5,6 или ближайшей стенки (на Фиг.1 стенки не показаны) не превышало средней длины перемещения электронов до момента потери заданной доли кинетической энергии, то электроны «блуждают» случайным образом в эквипотенциальном пространстве ионизационной камеры, испытывая, в основном, упругие соударения с атомами буферного газа, до тех пор, пока не попадут на поверхность указанных электродов 5,6 или на одну из стенок и не погибнут (рекомбинируют) там. При упругом соударении электрона с атомом буферного газа электрон теряет долю своей кинетической энергии, равную m/M_b , где m – масса электрона, а M_b – масса атома буферного газа. Например, для гелия m/M_b составляет порядка 0,0001, поэтому электрон потеряет только порядка 1% своей энергии, испытав 100 упругих

соударений. Длина свободного пробега электрона относительно упругих столкновений равна:

$$L_e = 1 / (N_b \cdot \sigma_e) \quad (3)$$

где N_b – концентрация атомов буферного газа, σ_e – сечение упругих столкновений электрона с атомами буферного газа. Величина этих сечений для разных газов известна и составляет величину порядка газокINETического размера $\sim 10^{-16} \text{ см}^2$. После каждого столкновения электрон проходит среднее расстояние L_e и затем случайным образом меняет направление своего движения после столкновения, как броуновская частица. Согласно известному уравнению диффузии, броуновская частица после n столкновений переместится на среднее расстояние $L_e \cdot \sqrt{n}$ от начальной точки. Таким образом, электрон потеряет, например, 1% своей энергии, переместившись в гелии на среднее расстояние десять длин свободного пробега ($10 \cdot L_e$) относительно точки, где произошла ионизация. Введем уровень потерь (искажений) энергии электронов δ_E , равный отношению потерянной энергии к первоначальной. Если в рассмотренном случае для гелия δ_E равно 1%, то конфигурация ионизационной камеры должна быть такой, чтобы минимальное расстояние l от любой точки внутри камеры до одной из стенок или электродов не превышало величину l_{min} , равную $10 \cdot L_e$ при выбранной концентрации гелия в качестве буферного газа. В общем случае, значение l_{min} рассчитывается с использованием конкретных величин m/M_b , σ_e , N_b и выбранного уровня δ_E , а для l выполняется условие:

$$l < l_{min} = \frac{\sqrt{\delta_E \cdot M_b / m}}{N_b \cdot \sigma_e} \quad (4)$$

Таким образом, при соблюдении условия (4) форма ионизационной камеры может быть выбрана достаточно произвольной, т.к. газоразрядная плазма займет весь свободный объем между электродами. Однако наиболее целесообразной формой камеры является параллелепипед, две противоположные стороны которого расположены на расстоянии $L = l_{min}$ и одновременно являются указанными электродами 5,6 (Фиг.1). При этом «мертвый объем» (т.е., где анализ газа не происходит) ионизационной камеры минимален. На поперечные размеры электродов 5,6 условие (4) ограничений не накладывает, и эти размеры могут быть много больше L . При этом электроны будут гибнуть на электродах 5,6 или на стенках ионизационной камеры, не успев потерять долю своей энергии, большую заданной δ_E . Для работы ионизационной камеры при атмосферном давлении основного газа, например, гелия, расстояние между электродами должно быть порядка 0,1 мм. Поперечные размеры электродов (и, соответственно, их площадь) выбираются

такими, чтобы при имеющейся плотности тока электронов, образующихся при ионизации примесей, суммарный ток на электрод был достаточным для его надежной регистрации известными электронными схемами. Также из условия (4) и условий для возможности зажигания газового разряда следует, что рабочий диапазон давлений может быть от 10^5 Па и выше.

Эквипотенциальность той области пространства ионизационной камеры, где происходят ионизирующие столкновения, можно обеспечить различными способами, например, путем создания плазмы послесвечения в ионизационной камере между электродами 5,6 с помощью импульсного источника энергии, как показано на Фиг.1. После выключения импульсного источника энергии температура электронов T_e в плазме послесвечения быстро опускается до температуры буферного газа и составляет величину порядка 0,03-0,1 эВ. При этом для наших целей концентрация электронов N_e должна быть такой, чтобы Дебаевский радиус

$$L_D = \sqrt{T_e / (6\pi e^2 \cdot N_e)} \quad (5)$$

был много меньше геометрических размеров ионизационной камеры. Подчеркнем, что концентрация медленных электронов N_e плазмы послесвечения много больше концентрации анализируемых электронов, образующихся при ионизации примесей в послесвечении. Как известно (см. например, [8]), внутри пространства, занятого плазмой, электрическое поле не превышает величины нескольких T_e , поэтому можно считать, что поле практически отсутствует и, следовательно, потенциал пространства однороден. При этом энергия электронов, возникающих в результате ионизации примесей, определяется соотношением (2) и не зависит от координат точки, где они возникают. Если после выключения импульсного источника энергии приложить между электродами 5 и 6 электрическое напряжение U , не превышающее потенциал ионизации атомов буферного газа, то на катод 5 возникнет ток преимущественно положительных ионов, а на анод 6 – ток электронов. При этом потенциал пространства ионизационной камеры на Фиг.1 от граничной плоскости 7 до анода 6 будет практически постоянным, а в слое между катодом 5 и граничной плоскостью 7 толщиной порядка L_D возникает электрическое поле, в котором падает все приложенное напряжение U , как показано на кривой 8 (прикатодный скачок потенциала). Одновременно, вблизи анода 6 также образуется слой и прианодный скачок потенциала, однако этот скачок, как известно (см., например, [8]), мал, и эквипотенциальное пространство приобретает потенциал, близкий к потенциалу анода 6. Причиной этого является малая скорость ионов по сравнению со скоростью электронов из-за пренебрежимо малой массы электрона m по сравнению с массой ионов M_b .

Метастабильные атомы в послесвечении также гибнут (переходят в нормальное состояние), их время жизни τ оценивается по соотношению:

$$1/\tau = 1/\tau_d + N_d \cdot v_m \cdot \sigma_{id} + N_e \cdot v_e \cdot \sigma_{ie} + N_m \cdot v_m \cdot \sigma_2 \quad (6)$$

где N_d – концентрация атомов или молекул примесей;

σ_{id} – сечение неупругих столкновений метастабилей с примесями;

N_e – концентрация электронов;

v_e – средняя скорость движения электронов в плазме;

σ_{ie} – сечение неупругих столкновений метастабилей с электронами;

N_m – концентрация метастабильных атомов;

σ_2 – сечение парных неупругих столкновений метастабильных атомов;

v_m – средняя скорость движения метастабильных атомов;

τ_d – диффузионное время жизни метастабильных атомов относительно гибели на электродах и стенках камеры, которое определяется соотношением:

$$\tau_d = L^2 \cdot N_b \cdot \sigma_b / v_m \quad (7)$$

где σ_b – сечение упругих столкновений метастабильных атомов с буферным газом.

Электроны 1 в процессе случайных «блужданий» в эквипотенциальном пространстве попадают в окрестность катода 5, практически сохранив свою начальную кинетическую энергию, полученную в момент ионизации, т.к. согласно условию (4), электрон гибнет на электродах или на стенках, т.е. «выбывает из игры», еще до того момента, как он потеряет заметную долю своей энергии. Влетая в однородное электрическое поле прикатодного скачка (область между плоскостями 5 и 7 на Фиг.1), электрон 1 движется под некоторым случайным углом к вектору этого поля и начинает тормозиться. Согласно уравнениям движения в однородном электрическом поле, при заданном отрицательном потенциале U на катоде 5 электрон (например, 1a на Фиг.1), имеющий достаточную кинетическую энергию E_e и вектор скорости, лежащий в некотором конусе вокруг вектора поля, достигает поверхность катода и дает свой вклад в ток. В противном случае электрон (например, 1b на Фиг.1) отражается от задерживающего потенциала катода 5 и возвращается назад в эквипотенциальное пространство, а затем может повторить попытку попасть на катод 5 или, в конце концов, погибнет на аноде 6 или стенках ионизационной камеры. Если электрон, уже находясь в указанном электрическом поле, испытает упругое столкновение с атомом буферного газа, то абсолютное значение его энергии не изменится, а может измениться случайным образом только направление его вектора скорости. Таким образом, даже при упругих столкновениях в слое между плоскостями 5 и 7 случайный характер распределения угла между вектором скорости электронов и вектором поля сохранится. Распределение

электронов по скоростям в эквипотенциальном пространстве ионизационной камере можно описать некоторой функцией распределения $F(v)$, где v – модуль скорости электронов. При этом $F(v)dv$ соответствует числу электронов, имеющих скорость в диапазоне от v до $v+dv$. В частности, функция распределения $F(\sqrt{2(E_p - E_i)/m})$ определяет концентрацию электронов, образовавшихся при ионизации атомов или молекул примеси с потенциалом ионизации E_i . Интегрируя по всем значениям энергии электронов и по всем значениям угла входа в однородное электрическое поле слоя (считая распределение электронов по углам входа равномерным из-за случайного характера «блужданий» в эквипотенциальном пространстве), получим вольт-амперную характеристику – зависимость I_e тока электронов на плоский катод от приложенного напряжения U и от вида $F(v)$ (см., например, [8]):

$$I_e = \frac{1}{4} e \cdot N_e \cdot S \cdot \int_{\sqrt{2eU/m}}^{\infty} v \cdot F(v) \cdot \left(1 - \frac{2e \cdot U}{m \cdot v^2}\right) \cdot dv \quad (8)$$

где e – заряд электрона;

S – площадь электрода.

При этом ток положительных ионов на катод 5 определяется произведением площади слоя (плоскость 7) вокруг катода 5 и плотности диффузионного потока этих ионов на границе слоя. Поверхность катода 5 должна быть достаточно гладкая, чтобы толщина слоя была мала по сравнению с локальным радиусом кривизны поверхности катода. В этом случае электрическое поле в слое будет однородным, а площадь слоя практически не зависит от приложенного напряжения U . При этом ток положительных ионов на катод 5 также практически не зависит от U и их вклад может быть вычтен из результирующей вольт-амперной характеристики детектора.

Ток между электродами 5,6 в зависимости от приложенного напряжения измеряют известными способами, например, по падению напряжения на резисторе 9, включенном в эту цепь. Напряжение с резистора 9, величина которого должна быть достаточно мала, чтобы не исказить вольт-амперную характеристику детектора, усиливают с помощью известных электронных схем и строят указанную вольтамперную характеристику. Например, напряжение с резистора 9 подают на вход усилителя с аналого-цифровым преобразователем (АЦП) 10 и далее в компьютер 11 для накопления и обработки данных. К этому компьютеру также подключают цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) 12, с выхода которого подают заданное отрицательное напряжения на катод 5 в диапазоне от 0 В до 25 В (порядка порога ионизации атома гелия). Компьютер 11 дополнительно управляет работой импульсного блока питания 13 для зажигания разряда и создания

плазмы послесвечения, который выполняется по известным схемам, например, с использованием высоковольтного транзисторного ключа для импульсной коммутации постоянного отрицательного напряжения порядка 200-600 В на катод 5. Частота следования импульсов от блока питания 13, их длительность и амплитуда также может контролироваться компьютером 11. Для АЦП 10 и ЦАП 12 используются известные электронные схемы, в которых предусмотрена возможность стробирования входных и выходных сигналов.

В качестве импульсного источника энергии для создания плазмы также может использоваться поток быстрых заряженных частиц (электронов или ионов) от ускорителя, импульсный лазер и другие.

Система измерения работает следующим образом: компьютер 11 запускает импульс разрядного тока от блока питания 13, а затем с задержкой после окончания разрядного импульса и остывания плазмы между электродами 5,6 открывает ключ 14, защищающий измерительную цепь из резистора 9, АЦП 10 и ЦАП 12. Время задержки открывания ключа 14 не превышает времени жизни метастабильных атомов τ в выбранных условиях разряда.

В качестве защитного элемента 14 также может использоваться высоковольтный диод, подключенный анодом к катоду 5, при этом диод запирается при высоком отрицательном напряжении во время разрядного импульса блока питания 13, но открывается в послесвечении отрицательным напряжением с ЦАП 12. Далее, после окончания переходных процессов в измерительной цепи после открытия защитного элемента 14, компьютер 11 измеряет напряжение на резисторе 9 с помощью АЦП 10, а затем может установить новое значение напряжения на ЦАП 12. Этот процесс циклически повторяется после каждого импульса разрядного тока от блока питания 13. Данные с АЦП 10 суммируются и усредняются компьютером 11 для каждого установленного значения напряжения на ЦАП 12, и таким образом измеряется вольт-амперная характеристика. Также возможна регистрация всей вольт-амперной характеристики или ее части после одного импульса разрядного тока от блока питания 13. Для этого с помощью АЦП 10 делают соответствующее число последовательных измерений тока в послесвечении импульсного разряда при различных значениях напряжения катод-анод, устанавливаемых с помощью ЦАП 12 и компьютера 11. Между моментами времени, когда очередное значение напряжения установлено с помощью ЦАП 12, и началом измерения тока с помощью АЦП 10 вводится задержка для того, чтобы закончились переходные процессы, влияющие на измерение тока.

Характеристическая энергия электронов E_e , образующихся при ионизации примесей, согласно (2) может лежать в диапазоне от 0 до энергии возбуждающей частицы в зависимости от потенциала ионизации примеси. Можно считать верхней границей для применимых энергий возбуждающих частиц энергию ионизации атома буферного газа, т.к., если использовать возбуждающие частицы большей энергии, то начнется ионизация и основного газа, а на ее фоне будет сложно определять вклад примесей. Таким образом, измеряя вольтамперную характеристику в диапазоне приложенных напряжений от 0 до потенциала ионизации атомов основного газа, можно, решая уравнение (8), найти функцию распределения электронов по скоростям $F(v)$ (а также соответствующее распределение $f(E_e)$ электронов по энергии) и количество тех электронов, которые возникают за счет ионизации определенной примеси. Например, дважды дифференцируя по U выражение (8), получим:

$$F(\sqrt{2eU/m}) = \frac{4m}{e^2 \cdot S \cdot N_e} \cdot U \cdot \frac{d^2 I_e}{dU^2} \quad (9)$$

Отсюда дважды дифференцированная измеренная вольт-амперная характеристика дает кривую, состоящую из пиков, каждый из которых соответствует группе электронов, образующихся при ионизации атомов или молекул определенной примеси. Энергия этих электронов E_e (и положение соответствующих пиков в шкале приложенного к электродам напряжения) определяется формулой (2). Указанное двукратное дифференцирование можно осуществлять различными известными методами, включая прямое численное дифференцирование измеренной вольт-амперной характеристики с использованием, при необходимости, различных известных процедур сглаживания данных. Можно также применять различные электронные схемы, использующие модуляцию приложенного напряжения U небольшим переменным сигналом ΔU с частотой ω и регистрацию тока на частоте ω для получения 1-й производной или 2ω для получения 2-й.

По положению наблюдаемых пиков и соответствующему значению E_i можно идентифицировать примеси в основном газе, а используя известные константы скорости ионизации k_{id} идентифицированных примесей метастабильными атомами буферного газа и значение тока электронов I_{ed} с энергией $E_p - E_i$, можно определить парциальные концентрации примесей N_d в случае плоско-параллельных катода и анода на основании уравнения:

$$N_d = I_{ed} / (e \cdot A \cdot k_{id} \cdot N_m \cdot S \cdot L) \quad (10)$$

где A – безразмерный коэффициент, зависящий от геометрии ионизационной камеры и равный величине порядка 0,5, что соответствует тому, что только примерно половина электронов достигает катода, а остальные гибнут на аноде и стенках ионизационной

камеры. Концентрацию метастабильных атомов N_m при этом можно определить известными спектроскопическими методами (например, по поглощению резонансного излучения или фотоионизации с метастабильного уровня). Это также можно сделать, находя по измеренной вольт-амперной характеристике величину тока I_{e2} электронов, образующихся при ионизации в результате столкновений двух метастабильных атомов, и на основании уравнения:

$$N_m = \sqrt{I_{e2} / (A \cdot e \cdot k_{i2} \cdot S \cdot L)} \quad (11)$$

где k_{i2} – константа скорости столкновительной ионизации двух метастабильных атомов. Абсолютные концентрации примесей можно также получить, добавляя в исследуемую смесь известную примесь с заданной концентрацией и сравнивая ионизационные токи с использованием уравнения (10).

Для дополнительной ионизации атомов или молекул примеси в плазме послесвечения можно использовать нейтральные частицы от внешнего источника 15, например, фотоны с определенной энергией, достаточной для ионизации примеси, но недостаточной для ионизации основного газа. В качестве источника 15 таких нейтральных частиц 16 можно использовать лазер или газовый разряд в инертном газе. Известно, что такой разряд излучает, в основном, резонансные фотоны, соответствующие переходам с нижних возбужденных уровней в основное состояние атома инертного газа и имеющие достаточную энергию для ионизации примесей. Например, разряд в гелии излучает резонансные фотоны с энергией порядка 21 эВ и достаточной монохроматичностью.

Этими фотонами 16 облучают плазму послесвечения и определяют функцию распределения фотоэлектронов $F(\nu)$, образовавшихся при ионизации примесей, как описано выше. При этом изолируют ионизационную камеру от нежелательного попадания заряженных частиц из внешнего источника 15 за счет установки между ними электродов для улавливания этих заряженных частиц или за счет установки окошка, прозрачного только для фотонов. Между ионизационной камерой и внешним источником 15 также могут быть установлены диафрагмы для формирования потока фотонов 16, направляемых в заданную область ионизационной камеры. При этом инертный газ в источнике 15 может быть другого вида по сравнению с буферным газом в ионизационной камере.

Для дополнительной ионизации атомов или молекул примесей в плазме послесвечения можно также использовать в качестве частиц 16 резонансные для буферного газа фотоны, если источник 15 и ионизационная камера наполнены одним тем же инертным газом. При этом возрастает эффективность ионизации и ток характеристических электронов за счет увеличения длины пробега фотона в

ионизационной камере благодаря эффекту «пленения излучения», а также за счет дополнительной ионизации примесей при столкновениях с резонансно-возбужденными атомами основного газа.

Предложенную в изобретении совокупность полей в ионизационной камере можно также обеспечить (см. Фиг.2), размещая проводящую сетку 17 между катодом 5 и анодом 6 и подавая на сетку 17 такой же потенциал, как и на анод 6, для создания эквипотенциального пространства между ними. Между сеткой 17 и катодом 5, а также с внешней поверхности катода 5 и анода 6 установлены изоляторы, которые для простоты чтения чертежа не показаны на Фиг.2. Между анодом 6 и катодом 5 прикладывают разность потенциалов, при этом распределение потенциалов в ионизационной камере соответствует кривой 18. Для ионизации атомов или молекул примесей в пространство между сеткой 17 и анодом 6 вводят нейтральные частицы заданной энергии, например, метастабильные атомы или фотоны 16 от внешнего источника 15. При этом принимают меры для того, чтобы ионизация примесей в пространстве между сеткой 17 и катодом 5 была минимальной, т.к. при этом к энергии образующегося электрона будет добавляться потенциал той точки между сеткой 17 и катодом 5, где электрон образовался, и распределение этих электронов по энергии будет размытым. Для этого, например, направляют поток нейтральных частиц 16 так, чтобы они проходили область между сеткой 17 и анодом 6 и не попадали в область между сеткой 17 и катодом 5. Конфигурации электродов 5,6 и сетки 17 могут быть достаточно произвольными при выполнении условия (4). Однако оптимальным является вариант, при котором указанные электроды 5,6 и сетка 17 имеют плоскую форму и расположены параллельно друг другу на расстоянии порядка $L = l_{min}$, при этом электроды 5 и 6 одновременно выполняют роль стенок ионизационной камеры. В этом случае электрическое поле между сеткой и катодом 5 однородное, а «мертвый» объем ионизационной камеры минимален. При этом электроны и ионы после ионизации движутся в эквипотенциальном пространстве между анодом 6 и сеткой 17, а также в однородном электрическом поле между сеткой 17 и катодом 5 аналогично движениям между плоскостями 6 и 7 и плоскостями 7 и 5 в плазменном разряде на Фиг.1. Поэтому здесь также применима формула (9) для нахождения по вольт-амперной характеристике количества электронов с определенной характеристической энергией, возникающих при ионизации атомов или молекул примесей. При использовании для ионизации фотонов, концентрации обнаруженных примесей определяют по их известным сечениям фотоионизации σ_{ip} , измеренному потоку фотонов J и длине пробега фотонов D в пространстве между анодом 6 и сеткой 17:

$$N_d = I_{ed} / (e \cdot A \cdot \sigma_{ip} \cdot J \cdot D) \quad (12)$$

а коэффициент A дополнительно умножается на коэффициент прозрачности сетки 17. Детектор также можно прокалибровать, добавив к буферному газу известную примесь с заданной концентрацией.

В отличие от плазмы, где указанный ток можно измерять только в послесвечении и только пока Дебаевский радиус плазмы (5) много меньше характерного размера ионизационной камеры, в данном варианте ток можно непрерывно измерять все то время, пока происходит ионизация атомов или молекул примесей при облучении нейтральными частицами 16.

Также, согласно предлагаемому изобретению, можно использовать для ионизации атомов или молекул примесей фотоны, резонансные для атомов буферного газа в ионизационной камере. При этом возрастает эффективность ионизации за счет увеличения длины пробега фотона в ионизационной камере и дополнительной ионизации примесей за счет столкновений с резонансно-возбужденными атомами основного газа.

Кроме того, при интенсивной ионизации примесей в пространстве между сеткой 17 и анодом 6 может образоваться значительный объемный заряд положительных ионов, не успевающих рекомбинировать на стенках и электродах ионизационной камеры. Этот объемный заряд будет нарушать эквипотенциальность указанного пространства и приводить к искажениям (сдвигу и размыванию) распределения фотоэлектронов по энергии. Во избежание этого компьютер 11 может контролировать ток на катод 5, начиная с момента включения источника ионизации 15. Если этот ток в течение определенного интервала времени превышает заданный предел, то прекращают ионизацию в пространстве между сеткой 17 и анодом 6, например, выключая источник 15. Затем с помощью электрических ключей прикладывают к аноду 6 отрицательный потенциал, аналогичный потенциалу катода 5, относительно сетки 17 до момента удаления ионов из пространства между электродами. Далее снова возобновляют ионизацию, уменьшив контролируемым образом поток фотонов от источника 15. Указанный предел для контроля тока определяется концентрацией ионов в пространстве между сеткой 17 и анодом 6, при которой объемный заряд создает заданный уровень искажающего электрического поля в этом пространстве, и может вычисляться теоретически или подбираться экспериментально по выбранному уровню искажений сигнала от известной примеси.

Также, как показано на примере Фиг.3, в ионизационной камере с плазмой послесвечения катод 5 можно выполнить из нескольких (N) изолированных друг от друга сегментов 19. Напряжение для зажигания разряда от импульсного блока питания 13 подается на каждый сегмент 19 через диоды 20 для того, чтобы в послесвечении измерять

ток на каждый из сегментов 19 отдельно. При этом на каждый из сегментов 19 подают в послесвечении индивидуальное значение напряжения, которое складывается из выходного напряжения ЦАП 12 и делителя напряжения из резисторов 21, подключенного к источнику питания 22. Номиналы резисторов 21 могут быть подобраны таким образом, чтобы разность потенциалов между соседними сегментами 19 соответствовала выбранному шагу измерения вольт-амперной характеристики, при этом искажения электрического поля на границе между соседними сегментами будут минимальными. Ток с катода 5 вызывает на нагрузочных резисторах 23 падения напряжения, которые измеряются с помощью, например, набора аналого-цифровых преобразователей или набора схем выборки-хранения, подключенных к многоканальному аналоговому мультиплексору и далее к АЦП, по очереди обрабатывающему сигналы с этих схем выборки-хранения. Подключение к аналого-цифровым преобразователям (или схемам выборки-хранения) на Фиг.3 показано стрелками. Диоды 24 служат для защиты измерительных цепей от импульсного напряжения с блока питания 13. Возможное смещение вольт-амперной характеристики за счет падения напряжения на резисторах 21 может быть учтено на основании закона Ома благодаря известной величине резисторов 21 и 23. Это позволяет получить сразу несколько точек на вольт-амперной характеристике за один импульс тока от блока 13 и увеличить скорость анализа в N раз. Установив достаточное количество сегментов 19 и подав набор значений напряжения, соответствующий выбранным участкам спектра энергий электронов, можно провести анализ примесей даже за один цикл разряда.

Также можно установить в ионизационной камере N пар катод 5 – анод 6, как показано на Фиг.4. На каждый катод 5 подают индивидуальное напряжение и снимают индивидуальное значение тока в послесвечении, а все аноды 6 соединяют друг с другом. Между катодами 5 и анодами 6, а также с внешней поверхности крайних электродов установлены изоляторы, которые для простоты чтения чертежа не показаны на Фиг.4. Если необходимо уменьшить размеры такого детектора, то каждый из катодов 5 может быть выполнен в виде двух металлических слоев с диэлектрической прокладкой между ними так, чтобы каждый из указанных металлических слоев выполнял функцию отдельного катода с подключенной к нему индивидуальной измерительной цепью.

На Фиг.5 показана ионизационная камера, в которой между катодом, состоящим из N сегментов 19, и анодом 6 установлена сетка 17 для анализа электронов, образующихся в промежутке между анодом 6 и сеткой 17 при воздействии частиц от внешнего источника 15 (на Фиг.5 не показан) аналогично варианту для одной пары катод 5 – анод 6, приведенному на Фиг.2. Это также позволяет увеличить скорость анализа в N раз.

На Фиг.6 показана ионизационная камера, в которой между N парами катодов 5 и анодов 6 установлены сетки 17 для анализа электронов, образующихся в промежутке между каждыми из анодов 6 и сеток 17 при воздействии частиц от внешнего источника 15 (на Фиг.6 не показан) аналогично варианту для одной пары катод-анод на Фиг.2. Для уменьшения размеров детектора катоды 5 могут также быть выполнены в виде диэлектрика с двусторонней металлизированной поверхностью, как описано для варианта на Фиг. 4.

Также, как показано на Фиг.7, можно в качестве примеси анализировать состав материала образца-мишени 25, распыляемой под воздействием дополнительного источника энергии. Для этого в образце 25 формируют плоскую цилиндрическую площадку 26 (например, с помощью фрезы) и устанавливают на ней корпус анализатора 27, выполненный из диэлектрика 28. В корпусе анализатора 27 установлен цилиндрический электрод 29 с плоским торцом, обращенным к поверхности площадки 26. Противоположный торец электрода 29 покрыт изолятором 30, через который пропущен изолированный электрический ввод 31, выходящий наружу корпуса анализатора 27. Снаружи корпус анализатора 27, включая поверхность, контактирующую с площадкой 26, покрыт металлической оболочкой 32. К корпусу анализатора 27 подсоединен резервуар 33 с буферным газом через редуктор с клапаном 34. Буферный газ, например, гелий или неон, подается под некоторым избыточным давлением в корпус анализатора 27 и выходит наружу через отверстия 35 в корпусе анализатора, как показано стрелками. При этом из промежутка между электродом 29 и поверхностью площадки 26 атмосферные газы вытесняются потоком буферного газа, имеющего необходимую для этого скорость течения. Этот поток буферного газа также препятствует обратному попаданию атмосферных газов в указанный промежуток.

В качестве воздействия на образец 25 дополнительного источника энергии может использоваться термический нагрев поверхности образца, лазерное облучение или, в качестве наиболее простого способа, импульсный газовый разряд, в котором роль катода выполняет площадка 26 в исследуемом образце. На электрод 29 при этом подается такой импульс напряжения положительной полярности от блока питания 36, чтобы плотности тока в разряде было достаточно для создания необходимой для детектирования концентрации атомов образца в промежутке между электродом 29 и площадкой 26. При этом диод 24 закрыт и защищает измерительную цепь из резистора 9, усилителя с АЦП 10 и ЦАП 12 от импульса напряжения блока 36. С задержкой после окончания импульса тока от блока 36, не превышающей времени жизни распыленных атомов относительно оседания их на стенках и электродах анализатора, на электрод 29 подается положительное

напряжение от ЦАП 12 под управлением компьютера 11. Защитный диод 24 открывается и измеряется ток на электрод 29 с помощью резистора 9 и усилителя с АЦП 10.

Компьютер 11 также управляет импульсным блоком питания 36 и редуктором с клапаном 34. После включения потока буферного газа с помощью блока питания 36 дается некоторое количество импульсов тока для очистки поверхности площадки 26 от адсорбированных атмосферных газов и загрязнений от инструмента при формировании плоской площадки 26, а затем начинается измерение вольт-амперной характеристики. Если в смеси, образовавшейся в промежутке между электродом 29 и площадкой 26:

1. будут присутствовать заряженные частицы с такими концентрацией и температурой, что, согласно (5), Дебаевский радиус будет достаточно мал.
2. концентрация метастабильных атомов буферного газа будет достаточной для надежного детектирования электронов с характеристической энергией после воздействия дополнительного источника энергии 36,

то можно определить состав примесей, как описано выше для варианта на Фиг.1. Если одно из перечисленных условий не выполнено, то в указанной смеси можно зажечь дополнительный импульсный газовый разряд для достижения этих условий. Также можно подвергнуть указанную смесь воздействию фотонов или метастабильных атомов и произвести анализ по схеме с двумя электродами и сеткой, описанной выше. При этом подача анализируемой смеси в ионизационную камеру должна быть достаточно быстрой, чтобы задержка между процессом распыления образца и анализом состава образовавшихся примесей не превышала времени жизни атомов распыленных примесей в буферном газе относительно их оседания на стенки.

На Фиг.8 изображена схема для анализа элементного состава жидкого или газообразного образца. Поток буферного газа, как правило, инертного газа, из резервуара 33 через редуктор с клапаном 34 поступает в смесительный узел 37, где смешивается с потоком анализируемого образца, подвод которого показан стрелкой. Далее, как показано пунктирными стрелками, поток смеси подают по оси катушки генератора индуктивно-связанной (ICP) плазмы известной конструкции, витки 38 этой катушки показаны на разрезе. Поток буферного газа из смесительного узла 37 должен иметь скорость, достаточную для того, чтобы препятствовать попаданию атмосферного газа в приосевую область катушки. Генератор индуктивно-связанной плазмы создает внутри витков катушки 38 высокочастотный разряд такой мощности, что буферный газ в приосевой области приобретает температуру в несколько тысяч градусов и обеспечивает термическое разложение молекул образца на составляющие атомы. Зона высокой температуры показана контуром 39 на Фиг.8. Дальше в потоке размещают, по крайней

мере, одну пару катод 5 – анод 6 и подключают к системе регистрации, аналогичной приведенным на Фиг.1,3,4, и не показанной на Фиг.8. Вместо этого также может быть установлена пара электродов 5,6 с сеткой между ними по схеме, аналогичной схемам на Фиг.2,5,6. Расстояние между зоной 39 и электродами 5,6 выбирается таким образом, чтобы, с одной стороны, температура потока в районе электродов уже достаточно снизилась во избежание их разрушения, а, с другой стороны, чтобы атомы образца еще не успели рекомбинировать в молекулы. Электроды выполняют из химически инертного металла, способного выдерживать достаточно высокую температуру. Внешние поверхности электродов и подводящие провода защищают с помощью керамических изоляторов 40. Измерение вольт-амперной характеристики и определение состава образца после атомизации производят согласно одному из описанных выше вариантов с пояснениями на Фиг.1-6. Кроме того, высокочастотный разряд может вызывать электромагнитные помехи для работы схем регистрации вольт-амперной характеристики, поэтому для устранения помех можно использовать импульсно-периодический режим работы генератора индуктивно-связанной плазмы и измерение тока на электроды 5,6 в промежутках между импульсами генератора.

На Фиг.9 изображена схема для фотоионизационного анализа состава газовых примесей в атмосферном воздухе с помощью газоразрядного источника ультрафиолетового излучения. Газоразрядная камера источника излучения состоит из окна цилиндрической формы 41, прозрачного в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ), например, вплоть до энергии фотонов 11,6 эВ. В качестве материала окна может использоваться, например, LiF. Импульсный или постоянный разряд зажигается между параллельными плоскими цилиндрическими электродами 42 и 43. В газоразрядной камере находится или подается путем прокачки, как показано стрелками, инертный газ, например Ar, или смесь Ar с He. Прокачка может использоваться для стабильности состава рабочей смеси разряда и отвода излишнего тепла. Условия разряда выбираются таким образом, чтобы атомы инертного газа излучали преимущественно резонансные фотоны с энергией порядка 11,6 эВ и достаточно малой шириной линии. Давление в разрядной камере может быть в диапазоне от 10^2 Па до атмосферного, при высоком давлении добавление He в качестве буферного газа позволяет уменьшить скорость образования эксимерных молекул Ar, которые излучают в достаточно широкой полосе ВУФ и ухудшают монохроматичность фотоионизирующей радиации. Напряжение горения разряда может быть порядка 300-500 В, ток в районе 100 мА, расстояние между электродами также может выбираться из условия (4), в этом случае разряд стабилен при давлениях вплоть до атмосферного. Блок питания газоразрядного источника 13 работает в постоянном или

импульсном режиме для обеспечения отвода тепла и уменьшения доли возбужденных атомов Ag, превращающихся в эксимерные молекулы, под управлением компьютера 11. Энергии резонансных фотонов Ag достаточно для ионизации многих молекул, которые необходимо детектировать в атмосферном воздухе в качестве примесей, но недостаточно, чтобы ионизовать основные составляющие атмосферного воздуха - молекулы O_2 и N_2 , поэтому ток фотоэлектронов будет в основном определяться ионизацией примесей, что увеличивает чувствительность. В предлагаемом устройстве линии излучения Ag с энергией, превышающей 11,6 эВ, поглощаются окном, а линии с энергией, меньше 11,6 эВ, но достаточной для фотоионизации молекул, в спектре Ag отсутствуют, поэтому указанное фотоионизирующее излучение обладает необходимой монохроматичностью. Также возможно использование разряда в других инертных газах и их смесях для получения излучения преимущественно резонансных фотонов в области ВУФ с различной энергией, например, чистый неон (при использовании окна, прозрачного к резонансному излучению Ne) или криптон, или эти газы в смеси с He. Поток резонансных фотонов из области 44, где горит разряд, через окно 41 попадает в пространство между анодом 45 и сеткой 46, имеющими форму колец и расположенными коаксиально с газоразрядной камерой. Анод 45 и сетка 46 параллельны друг другу и электрически соединены между собой для создания эквипотенциального пространства. Траектории 47 фотонов (показаны стрелками) в области между анодом 45 и сеткой 46 ограничены кольцевыми диэлектрическими диафрагмами 48, за счет этого фотоны не попадают на поверхность электродов 45 и 46 и не вызывают нежелательный фототок с них. Между электродами 45 и 46 происходит фотоионизация примесных молекул в воздухе, при этом фотоэлектроны диффундируют в пространстве между анодом 45 и сеткой 46, а часть из них попадает в пространство между сеткой 46 и катодом 49, где происходит их анализ по энергии в электрическом поле, как описано выше применительно к Фиг.2. Ток фотоэлектронов на катод 49 измеряется с помощью резистора 9 и АЦП 10 под управлением компьютера 11. Сканирование напряжения между катодом 49 и сеткой 46 производится с помощью ЦАП 12. Расстояние между электродами 45, 46 и 49 выбираются таким образом, чтобы потери энергии электронами при столкновениях с молекулами воздуха до их гибели на указанных электродах не превышали заданного уровня, например на основании условия (4). Для воздуха при атмосферном давлении расстояние между указанными электродами может составлять порядка 0,1 мм.

Промышленная применимость

Предлагаемое изобретение может использоваться для анализа достаточно произвольной смеси газов, например, добавляя в нее подходящий чистый буферный газ до

тех пор, пока исходную смесь можно будет рассматривать уже как примесь к добавленному буферному газу, а также для анализа газовых смесей, образующихся при определении состава твердых тел и жидкостей. Для осуществления изобретения используются известные и описанные в литературе электронные элементы (микропроцессоры, АЦП, ЦАП), устройства для напуска газов, а также материалы для изготовления электродов и деталей детектора.

Источники информации, принятые во внимание

1. “Высокоэффективная газовая хроматография”, под ред. К.Хайвера, “Мир”, Москва, 1993, 289с.
2. Т.Карлсон. «Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия», Машиностроение, 1981, 431 с.
3. Wentworth et al. US Patent 5,317,271.
4. Zhu et al. US Patent 5,192,865.
5. Wentworth et al. US Patent 5,153,519
6. Simon et al. US Patent 5,578,271
7. Stearn et al. US Patent 5,532,599.
8. В.Л.Грановский «Электрический ток в газе», том 1, Государственное издательство технико-теоретической литературы, Москва, 1952г., 432с..

Формула изобретения

1. Способ анализа примесей в основном газе, заключающийся в том, что ионизируют атомы или молекулы примесей при столкновениях с частицами определенной энергии в ионизационной камере и измеряют ток на один из, по крайней мере, двух электродов, находящихся в указанной камере, в зависимости от приложенного между электродами напряжения, отличающийся тем, что давление основного газа и пространственную конфигурацию ионизационной камеры выбирают так, чтобы расстояние от любой точки внутри ионизационной камеры до ближайшей стенки или одного из указанных электродов было меньше средней длины перемещения электронов до момента потери заданной доли кинетической энергии, обеспечивают эквипотенциальность той области пространства ионизационной камеры, где происходят ионизирующие столкновения, по зависимости тока от приложенного между электродами напряжения определяют количество электронов с характеристическими значениями энергии, возникающих при ионизации указанных атомов или молекул, судят о составе примесей по параметрам этих электронов.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве основного газа используют инертный газ.
3. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве основного газа используют гелий.
4. Способ по п.п.1-3, отличающийся тем, что используют основной газ при давлении от 10 до 10^5 Па и выше.
5. Способ по п.п.1-4, отличающийся тем, что приложенное напряжение между указанными электродами изменяют в диапазоне от 0 до порога ионизации основного газа, а количество электронов с характеристическими значениями энергии определяют по второй производной зависимости тока от приложенного напряжения.
6. Способ по п.п.1-5, отличающийся тем, что для создания эквипотенциальности указанной области пространства ионизационной камеры используют импульсный источник энергии для образования в ионизационной камере плазмы послесвечения, атомы или молекулы примесей ионизируют в плазме послесвечения при столкновениях с метастабильными атомами или молекулами основного газа, образующимися при воздействии указанного импульсного источника энергии, указанный ток измеряют с задержкой после воздействия указанного импульсного источника энергии, при этом обеспечивают такую концентрацию и температуру заряженных частиц в указанной плазме послесвечения в момент измерения, что Дебаевский радиус много меньше характерных размеров ионизационной камеры.
7. Способ по п.6, отличающийся тем, что в качестве указанного импульсного источника энергии используют импульсный газовый разряд между указанными электродами.

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что в качестве указанного импульсного источника энергии используют импульсное лазерное излучение, создающее плазму между указанными электродами.
9. Способ по п.п.6-8, отличающийся тем, что ионизируют атомы или молекулы примесей при облучении плазмы послесвечения фотонами заданной энергии от внешнего источника.
10. Способ по п.9, отличающийся тем, что ионизируют атомы или молекулы примесей при облучении фотонами, резонансными для атомов или молекул основного газа.
11. Способ по п.п.1-10, отличающийся тем, что используют указанные электроды плоской формы, расположенные параллельно друг другу и одновременно выполняющие роль стенок ионизационной камеры.
12. Способ по п.п.1-11, отличающийся тем, что в ионизационной камере устанавливают N изолированных катодов, на каждый из которых подают индивидуальное значение напряжения относительно одного или нескольких анодов, измеряют ток на каждый из указанных N катодов, по совокупности измеренных значений тока находят количество электронов с характеристическими значениями энергии, возникающих при ионизации указанных атомов или молекул примесей.
13. Способ по п.п.1-5, отличающийся тем, что размещают проводящую сетку между указанными электродами и электрически соединяют ее с анодом для создания эквипотенциального пространства между ними, ионизируют атомы или молекулы примесей при облучении пространства между сеткой и анодом нейтральными частицами заданной энергии от внешнего источника.
14. Способ по п.13, отличающийся тем, что используют указанные электроды и сетку плоской формы и располагают их параллельно друг другу, при этом указанные электроды одновременно используют в качестве стенок ионизационной камеры.
15. Способ по п.п.13-14, отличающийся тем, что ионизируют атомы или молекулы примесей при облучении фотонами, резонансными для атомов основного газа.
16. Способ по п.п.13-15, отличающийся тем, что контролируют заряд, попавший на катод, при превышении заданного значения этого заряда выключают указанный внешний источник и прикладывают электрическое поле до момента удаления заряженных частиц из пространства между электродами, а затем снова включают внешний источник и измерение тока.
17. Способ по п.п.13-16, отличающийся тем, что в ионизационной камере устанавливают N изолированных катодов, на каждый из которых подают индивидуальное значение напряжения относительно одного или нескольких анодов и соответствующих одной или

нескольких сеток, измеряют индивидуально ток на каждый из указанных N катодов, по совокупности измеренных значений тока находят количество электронов с характеристическими значениями энергии, возникающих при ионизации указанных атомов или молекул примесей.

18. Способ по п.п.1-17, отличающийся тем, что в качестве примеси анализируют состав материала мишени, распыляемой воздействием дополнительного источника энергии, при этом обеспечивают поступление примеси в ионизационную камеру в смеси с основным газом.

19. Способ по п.18, отличающийся тем, что используют указанную мишень в качестве катода, распыляемого предварительным плазменным разрядом, зажигаемым с помощью указанного дополнительного источника энергии.

20. Способ по п.п.1-19, отличающийся тем, что молекулы примесей предварительно подвергают диссоциации на атомы в дополнительном плазменном разряде и производят анализ атомарного состава примесей.

21. Ионизационный детектор состава примесей в основном газе, включающий наполненную указанными газами ионизационную камеру с, по крайней мере, двумя электродами, источник энергии, создающий частицы с заданной энергией для ионизации атомов или молекул примеси, измерительную систему, подключенную к одному из электродов для регистрации тока в зависимости от напряжения, приложенного между электродами, отличающийся тем, что давление основного газа и пространственная конфигурация ионизационной камеры выбраны так, чтобы расстояние от любой точки внутри ионизационной камеры до ближайшей стенки или одного из указанных электродов было меньше средней длины перемещения электронов до момента потери заданной доли кинетической энергии, обеспечена эквипотенциальность всей области ионизационной камеры, где происходит ионизация примесей, а измерительная система выполнена с возможностью определения количества электронов с характеристическими значениями энергии, возникающих при ионизации указанных примесей.

22. Ионизационный детектор по п.21, отличающийся тем, что в качестве основного газа используется инертный газ.

23. Ионизационный детектор по п.22, отличающийся тем, что в качестве основного газа используется гелий.

24. Ионизационный детектор по п.п.21-23, отличающийся тем, что давление основного газа составляет от 10 до 10^5 Па и выше.

25. Ионизационный детектор по п.п.21-24, отличающийся тем, приложенное напряжение между указанными электродами изменяется в диапазоне от 0 до порога ионизации

основного газа, а указанная измерительная система выполнена с возможностью определения второй производной зависимости тока от приложенного напряжения для определения количества электронов с характеристическими значениями энергии.

26. Ионизационный детектор по п.п.21-25, отличающийся тем, что в качестве указанного источника энергии установлен импульсный генератор плазмы послесвечения в ионизационной камере, измерительная система выполнена с возможностью измерения указанного тока с задержкой после воздействия указанного импульсного генератора плазмы, при этом генератор плазмы создает концентрацию метастабильных атомов основного газа, достаточную для регистрации электронов с характеристическими значениями энергии, образующихся при ионизации примесей указанными метастабильными атомами, а также такую концентрацию и температуру заряженных частиц в указанной плазме послесвечения, что к моменту измерения тока Дебаевский радиус все еще много меньше характерных размеров ионизационной камеры.

27. Ионизационный детектор по п.26, отличающийся тем, что указанный источник энергии обеспечивает зажигание импульсного газового разряда между указанными электродами.

28. Ионизационный детектор по п.26, отличающийся тем, что в качестве указанного источника энергии установлен импульсный лазер, создающий плазму между указанными электродами.

29. Ионизационный детектор по п.п.26-28, отличающийся тем, что для ионизации атомов или молекул примесей в плазме послесвечения установлен дополнительный внешний источник фотонов заданной энергии.

30. Ионизационный детектор по п.29, отличающийся тем, что в качестве указанного дополнительного внешнего источника установлен источник фотонов, резонансных для атомов или молекул основного газа.

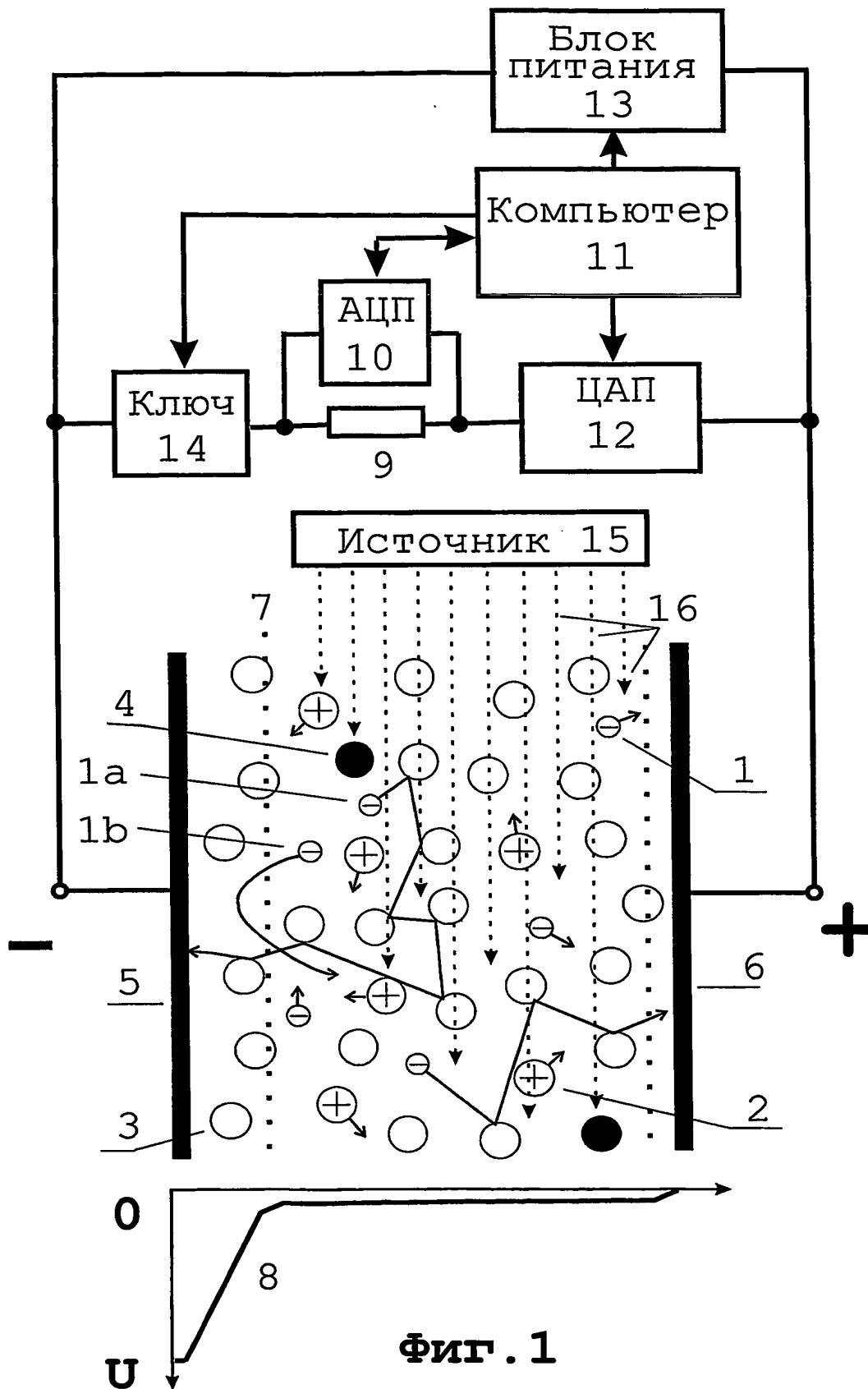
31. Ионизационный детектор по п.п.21-30, отличающийся тем, что указанные электроды выполнены плоской формы, расположены параллельно друг другу и выполняют роль стенок ионизационной камеры.

32. Ионизационный детектор по п.п.21-31, отличающийся тем, что в ионизационной камере установлено N изолированных катодов, на каждый из которых подано индивидуальное значение напряжения относительно еще одного или нескольких общих анодов, указанная измерительная система выполнена с возможностью индивидуального измерения тока на каждый из указанных N катодов в зависимости от поданного напряжения.

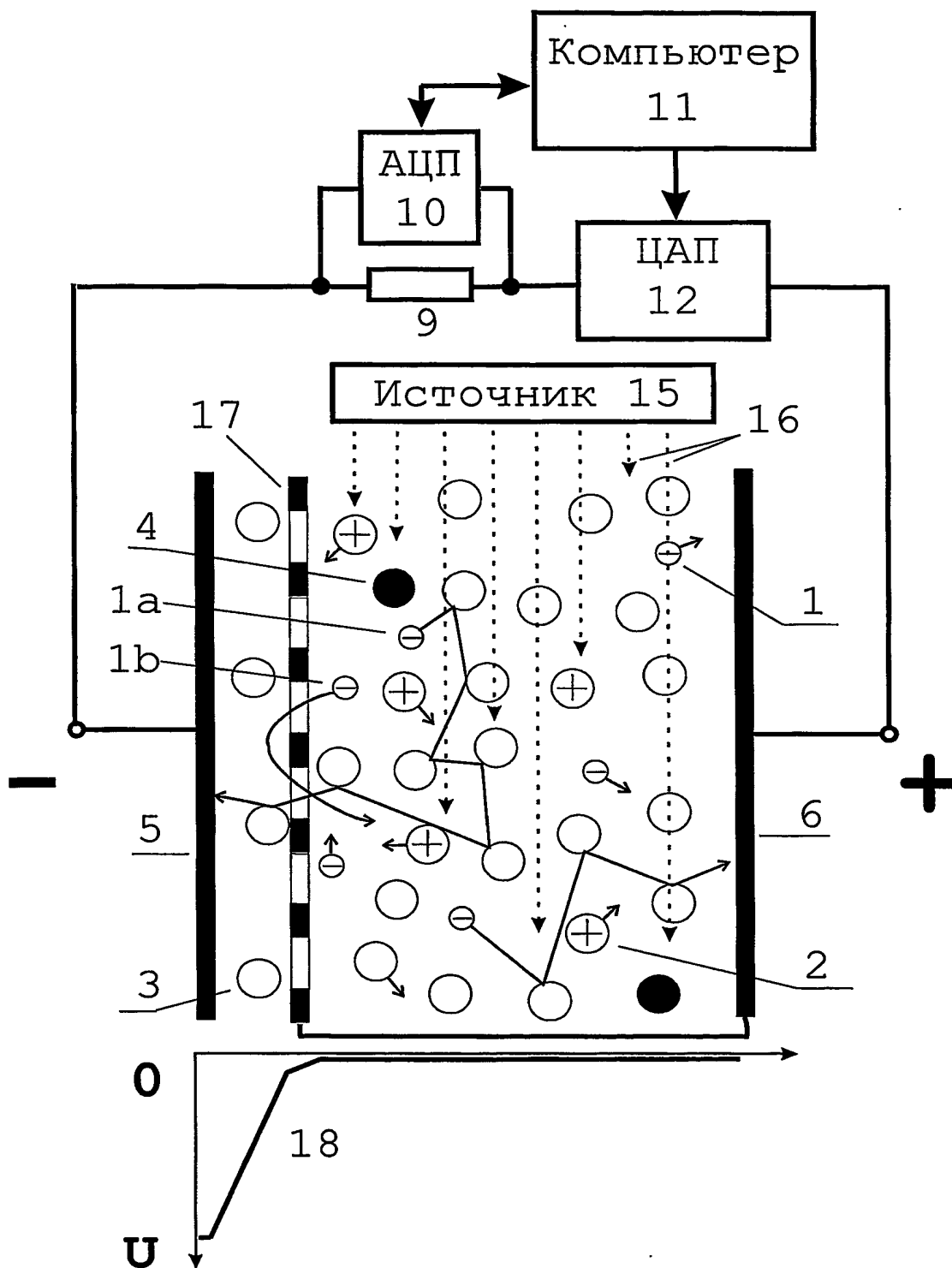
33. Ионизационный детектор по п.п.21-25, отличающийся тем, что между указанными электродами размещена проводящая сетка, электрически соединенная с анодом для создания эквипотенциального пространства между ними, а также установлен внешний источник нейтральных частиц заданной энергии так, чтобы атомы или молекулы примесей ионизовались при облучении пространства между сеткой и анодом.
34. Ионизационный детектор по п.33, отличающийся тем, что указанные электроды и сетка выполнены плоской формы и расположены параллельно друг другу, а указанные электроды дополнительно выполняют роль стенок ионизационной камеры.
35. Ионизационный детектор по п.п.33-34, отличающийся тем, что указанный внешний источник излучает фотоны, резонансные для атомов или молекул основного газа.
36. Ионизационный детектор по п.п.33-35, отличающийся тем, что указанная измерительная система выполнена с возможностью контроля тока на катод, а при превышении заданного значения этого тока в детекторе измерительная система обеспечивает выключение указанного внешнего источника, приложение электрического поля до момента удаления заряженных частиц из пространства между электродами, а затем новое включение указанного внешнего источника и измерение тока.
37. Ионизационный детектор по п.п.33-36, отличающийся тем, что в ионизационной камере установлено N изолированных катодов, на каждый из которых подано индивидуальное значение напряжения относительно одного или нескольких анодов и соответствующих одной или нескольких сеток, указанная измерительная система выполнена с возможностью индивидуального измерения тока на каждый из указанных N катодов.
38. Ионизационный детектор п.п.21-37, отличающийся тем, что установлен дополнительный источник энергии, обеспечивающий поступление в ионизационную камеру в качестве примеси к основному газу распыленного материала мишени для анализа ее состава.
39. Ионизационный детектор по п.38, отличающийся тем, что указанная мишень установлена в качестве катода, распыляемого предварительным плазменным разрядом, зажигаемым с помощью указанного дополнительного источника энергии.
40. Ионизационный детектор по п.п.21-39, отличающийся тем, что установлен дополнительный источник плазменного разряда, в котором молекулы образца предварительно подвергаются диссоциации на атомы для анализа в ионизационной камере элементного состава образца.
41. Ионизационный детектор по п.п.33-37, отличающийся тем, что источник излучения наполнен аргоном и состоит из цилиндрического окна, прозрачного для этого излучения,

двух электродов на торцах окна и системы питания для зажигания газового разряда, а анод, катод и сетка для детектирования фотоэлектронов имеют форму плоских, параллельных друг другу колец, расположенных коаксиально и снаружи от цилиндрического окна источника излучения, при этом излучение проходит только в пространстве между анодом и сеткой.

1/9

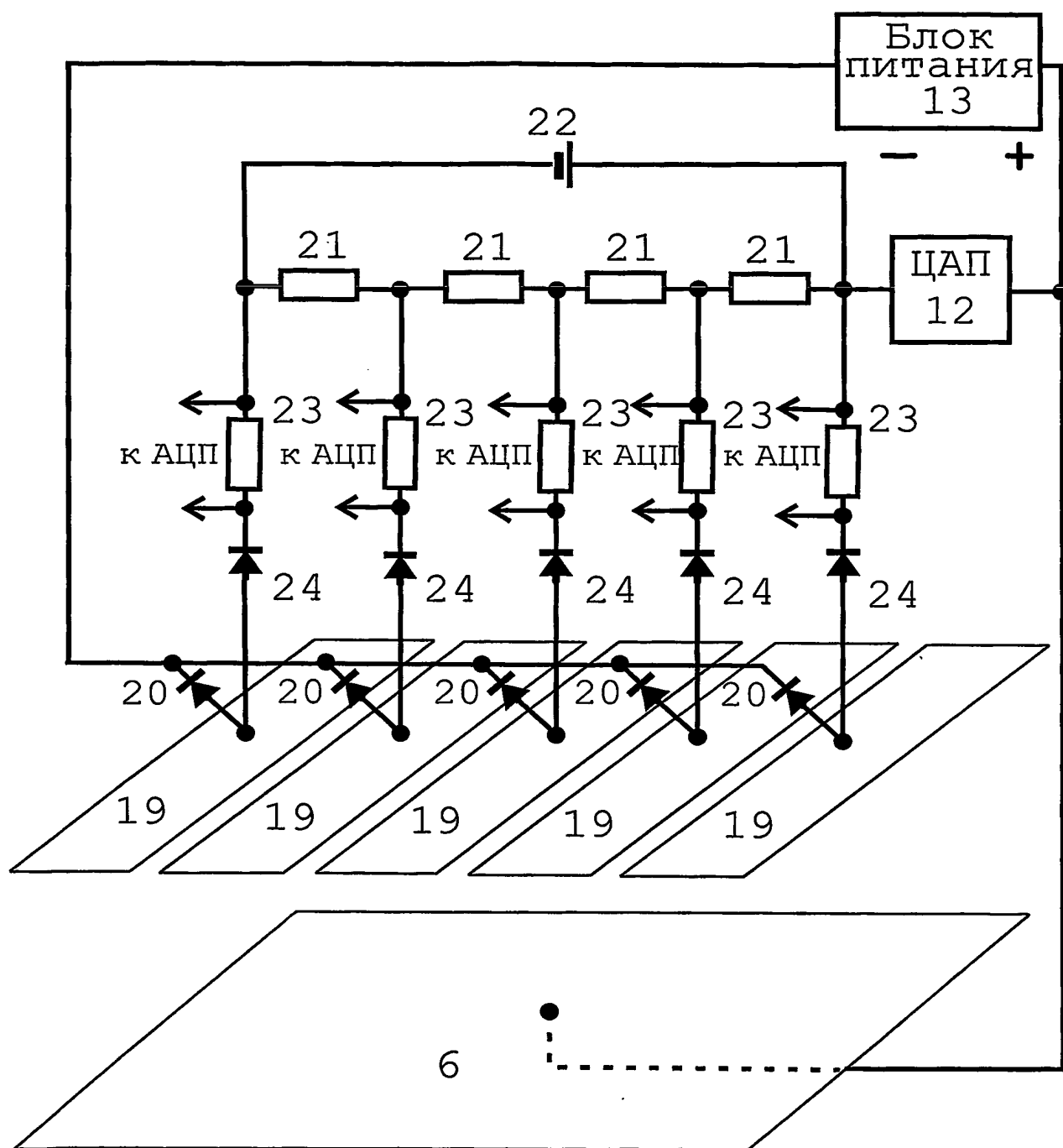


2/9



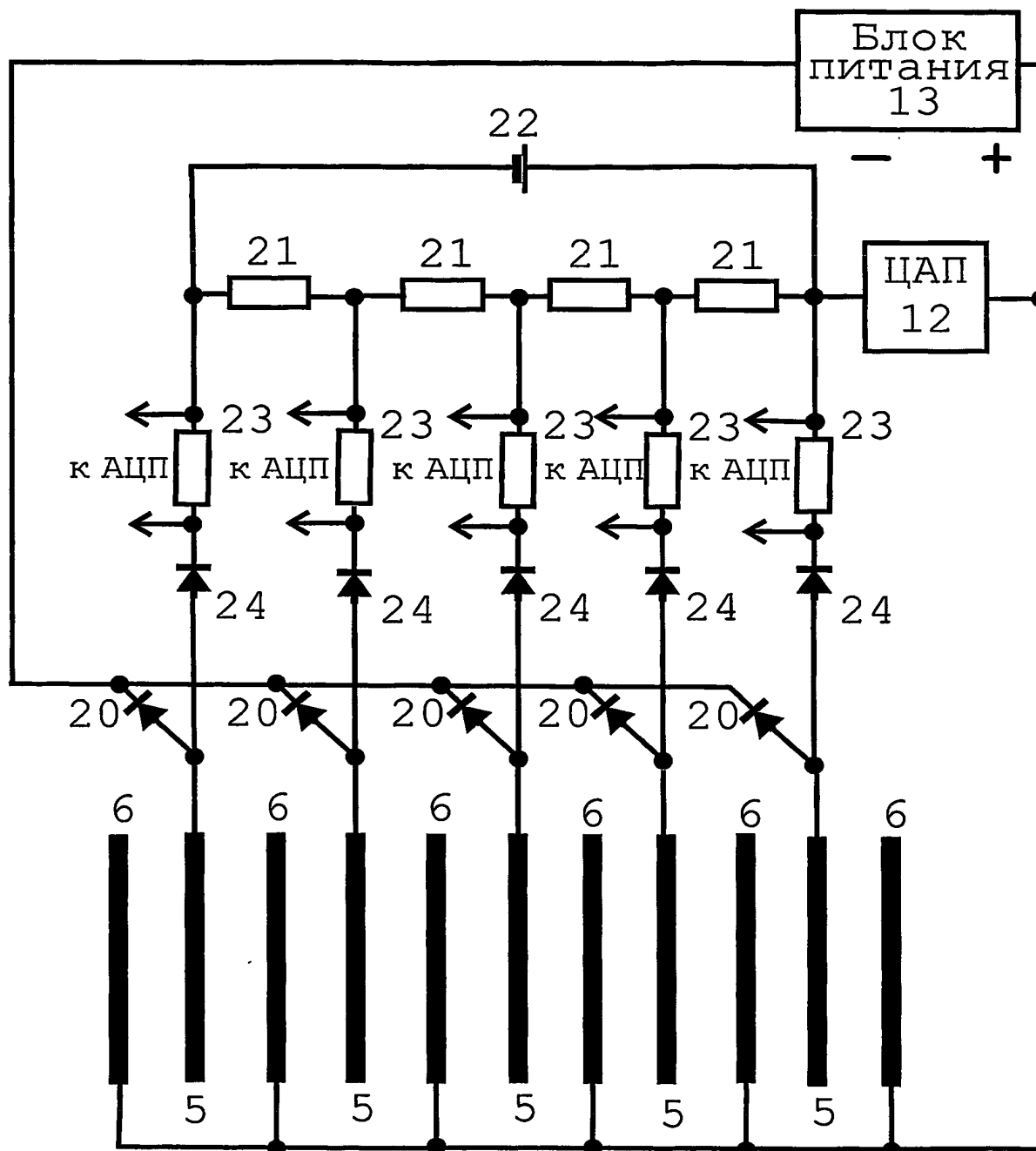
ФИГ. 2

3/9



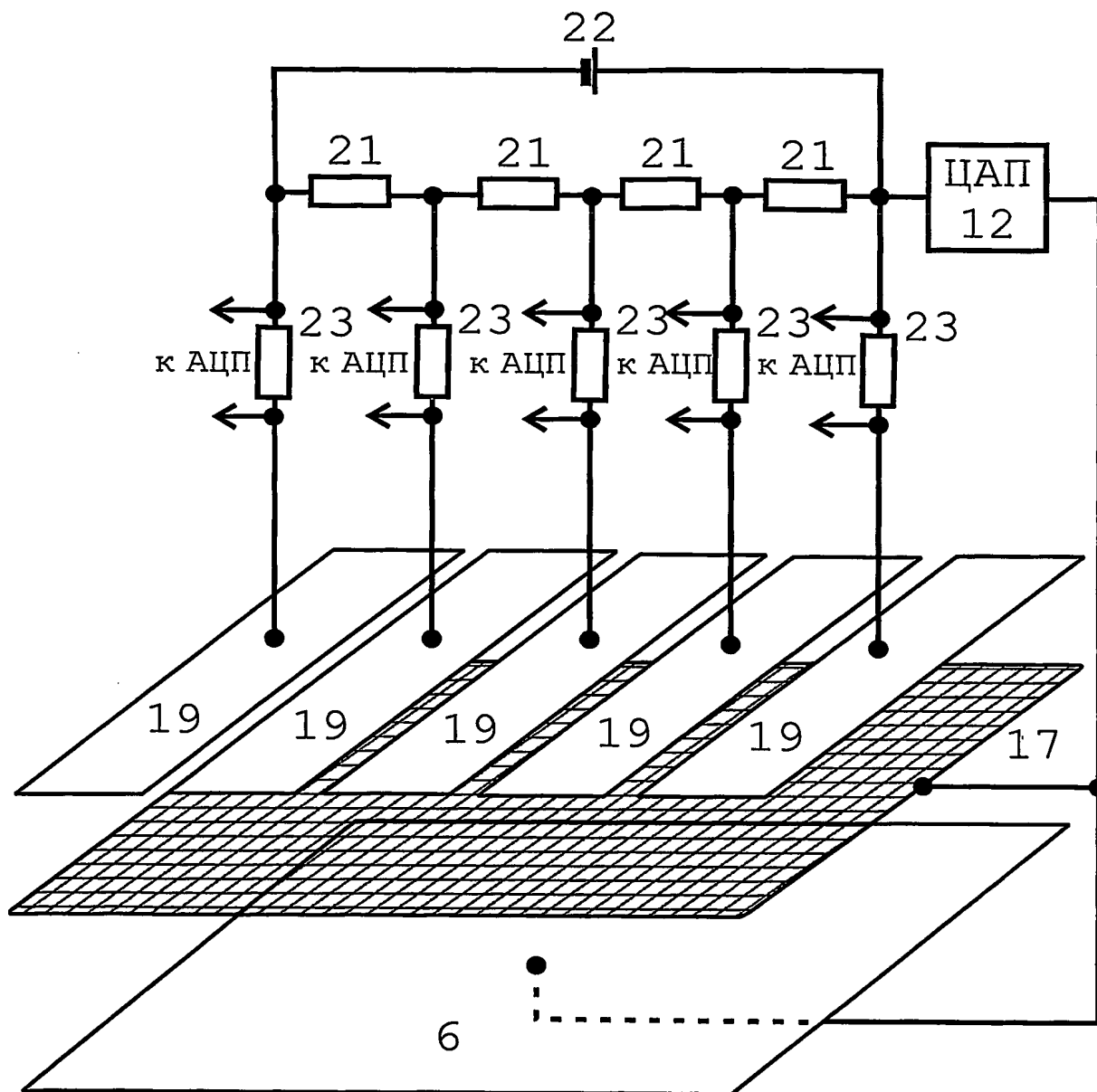
Фиг. 3

4/9



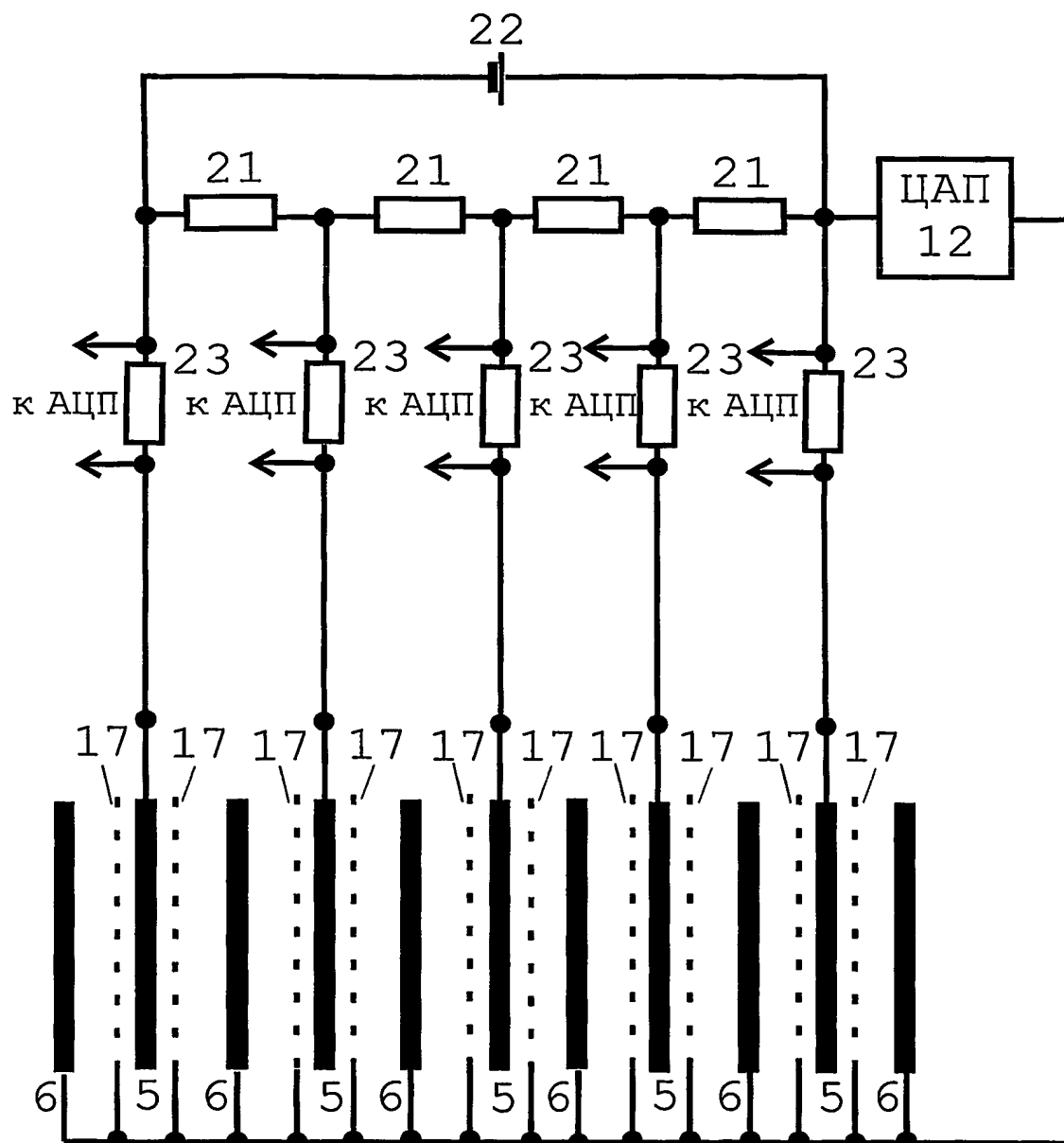
ФИГ. 4

5/9



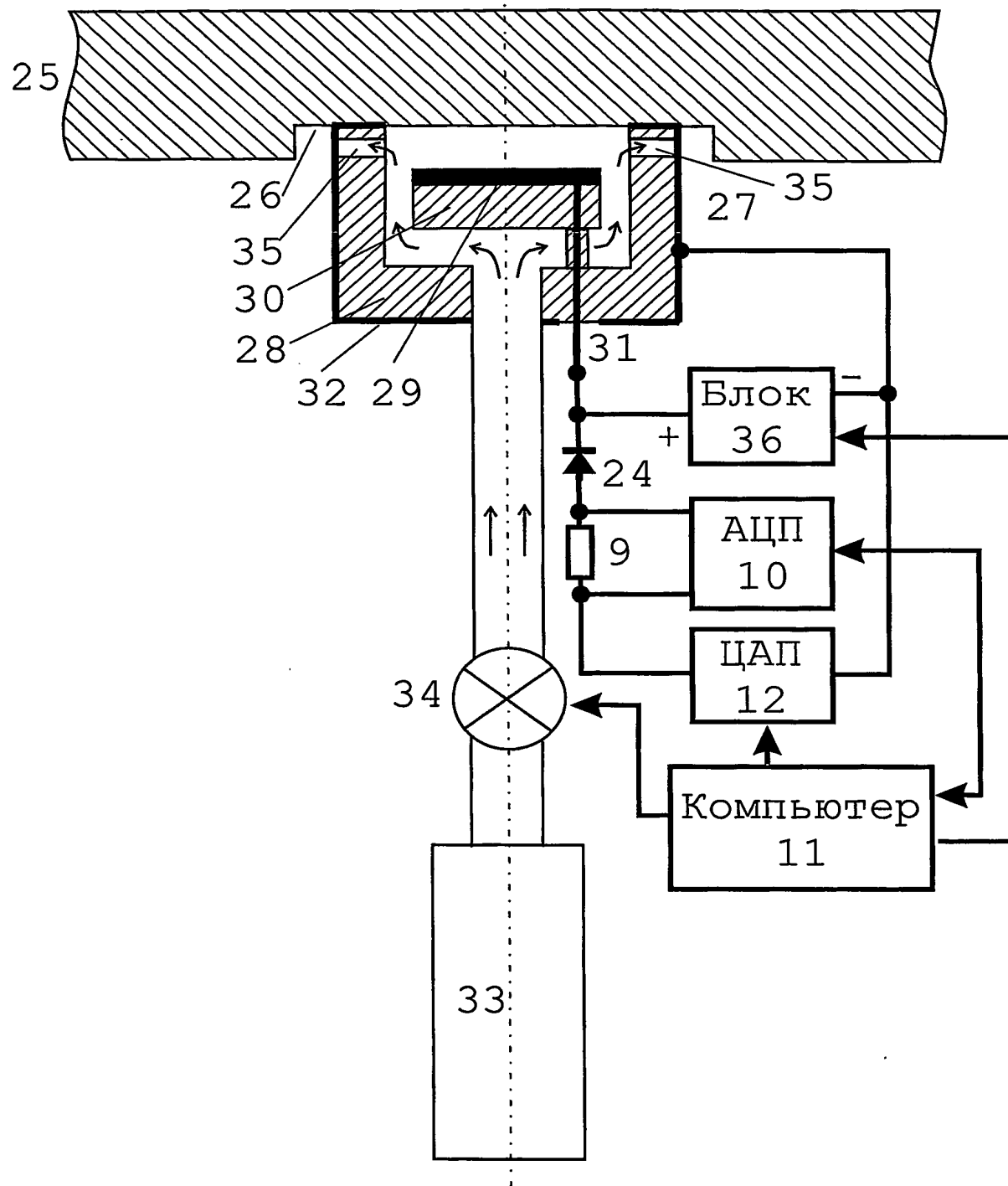
Фиг. 5

6/9



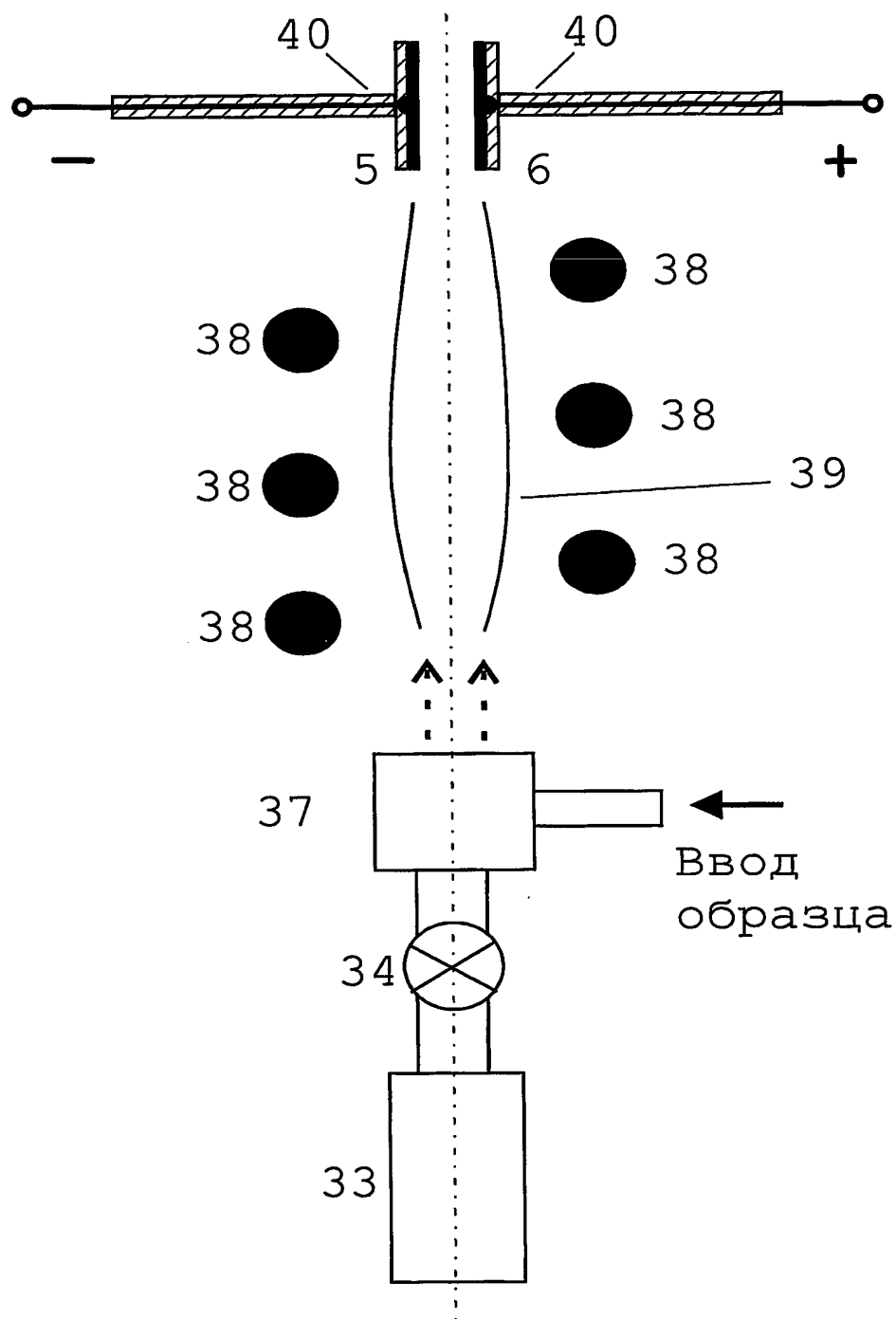
ФИГ. 6

7/9



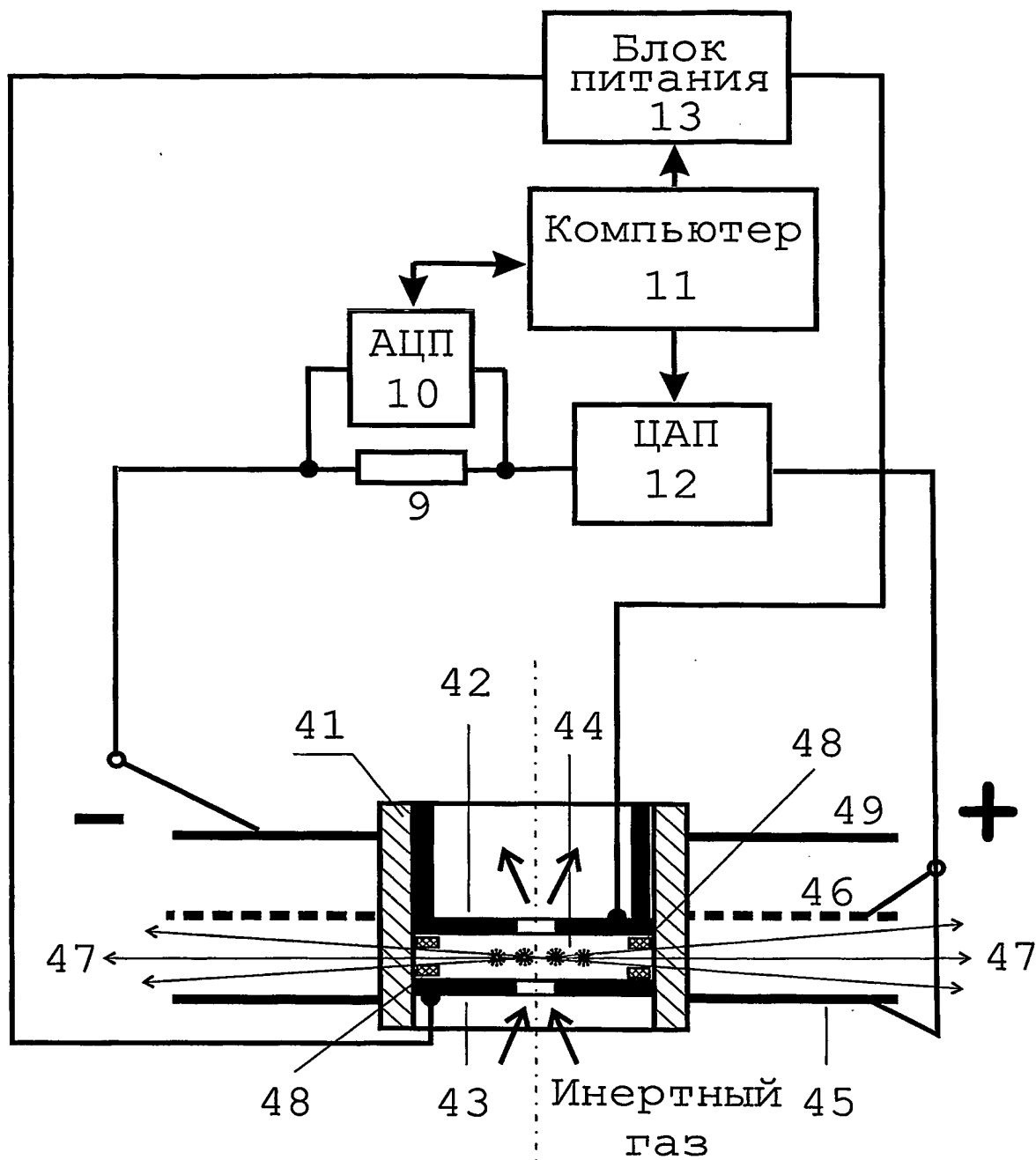
Фиг. 7

8/9



ФИГ. 8

9/9



Фиг. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2003/000454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 27/62, 27/64, 27/68, 27/70, 30/62, 30/64, 30/02, 30/00, 27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2109278 C1 (NIZHEGORODSKIY GOSUDARSTVENIY TEKHNICHESKIY UNIVERSITET) 20.04.1998, the claims	1-20, 21-41
A	RU 2120626 C1 (KONSTRUKTORSKO-TEKHOLOGICHESKIY INSITUT IRIBOROSTROENIYA SO RAN) 20.10.1998	1-20, 21-41
A	US 5532599 A (STANLEY D. STEARNS et al) Jul .02, 1996, the claims	1-20, 21-41
A	US 5153519 A (WAYNE E. WENTWORTH et al.) Oct. 06, 1992, the claims	1-20, 21-41

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 February 2004 (05.02.2004)Date of mailing of the international search report
12 February 2004 (12.02.2004)Name and mailing address of the ISA/
RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 2003/000454

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: G01N 27/62 Согласно международной патентной классификации (МПК-7)		
В. ОБЛАСТИ ПОИСКА: Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7: G01N 27/62, 27/64, 27/68, 27/70, 30/62, 30/64, 30/02, 30/00, 27/00 Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки: Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):		
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2109278 C1 (НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ) 20.04.1998, формула	1-20, 21-41
A	RU 2120626 C1 (КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПРИБОРОСТРОЕНИЯ СО РАН) 20.10.1998	1-20, 21-41
A	US 5532599 A (STANLEY D. STEARNS et al) Jul .02, 1996, формула	1-20, 21-41
A	US 5153519 A (WAYNE E. WENTWORTH et al.) Oct. 06, 1992, формула	1-20, 21-41
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылочных документов: А документ, определяющий общий уровень техники Е более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее О документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д. Р документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д. Т более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения Х документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень У документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории & документ, являющийся патентом-аналогом		
Дата действительного завершения международного поиска: 05 февраля 2004 (05.02.2004)		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 12 февраля 2004 (12.02.2004)
Наименование и адрес Международного поискового органа Федеральный институт промышленной собственности РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30,1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Уполномоченное лицо: Т. Щукина Телефон № 240-25-91

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(июль 1998)